

ANTÔNIO AUGUSTO DOS SANTOS MARANGON

COMPÓSITOS DE PVA/CAULINITA E PVA/CAULINITA FUNCIONALIZADA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais, Programa de Pós-graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych.

Co-orientador: Dr. José Eduardo F. C. Gardolinski

CURITIBA

2008

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que até este momento contribuíram de alguma maneira para execução deste trabalho, seja no meio acadêmico, profissional ou pessoal, pois sem a colaboração de tais pessoas não seria possível o andamento e conclusão desta atividade tão importante em minha vida.

Desta maneira se faz necessário citar alguns nomes devido a sua grande importância para execução deste trabalho. Meus pais, Mário Marangon e Aparecida Marangon, pela amizade e toda dedicação para que eu sempre pudesse realizar meus estudos da melhor maneira possível, meus irmãos Mário e Kátia pelo constante incentivo, meu sobrinho e amigo Fernando pela assistência nos problemas relacionados à informática.

Agradeço a todos meus colegas do Laboratório de Química do Estado Sólido pelo apoio dado sempre que necessitei e pela amizade criada ao longo dos anos com Gregório, Rafael, Guimarães, Marco Aurélio, Fábio, Rubiane, Ana e Vanderléia. Também agradeço aos meus colegas de universidade Sérgio, Robson, Alexsandra, Fabiula, Rogério, Ana Beatriz entre tantos outros, pelo apoio nos longos cinco anos de graduação em Química. Agradeço também a Thatiana Bueno, minha namorada e depois noiva durante toda graduação e parte do mestrado, assim como seus pais e irmãos pelo companheirismo e amizade.

Gostaria de deixar também meus agradecimentos aos membros da banca que aceitaram participar de minha avaliação e com isto contribuir para a finalização deste trabalho. Assim como a todos meus professores desde a educação básica até o mestrado.

Agradeço ao Dr. Alexandre Mikowski e ao Prof. Dr. Claudio Mauricio Lepiensi pelas medidas de nanoindentação e a Dr. Marilda Munaro pelas medidas de DMA, que tanto vieram a contribuir para este trabalho.

Agradeço a todos que um dia acreditaram em meu trabalho e potencial me dando oportunidades, Prof. Dr. Fernando Wypych (UFPR), Cícero Gomes (CFG Química e Tecnologia), Dirce Kossar, Luiz Alberto Costa, Suzete Beal entre tantos outros da Associação Franciscana de Ensino Senhor Bom Jesus.

A Capes, pelo financiamento de mais de um ano de meu projeto.

Um especial agradecimento aos meus orientadores, Prof. Dr. Fernando Wypych, que em 2003 abriu as portas de seu grupo de pesquisa e colocou um norte a seguir em minha vida acadêmica e Dr. José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski, que também foi responsável pelas medidas de análise térmica, que sempre estiveram atentos ao meu

trabalho e me orientando da melhor maneira possível. Sendo impossível escrever tais agradecimentos para tamanha gratidão.

Finalmente a Deus que principalmente me forneceu saúde nestes dois anos de minha vida para que pudesse realizar meu trabalho da melhor maneira possível.

A todos vocês e aqueles que por ventura eu tenha esquecido, os meus mais sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Materiais Lamelares e compostos de intercalação	1
1.2 Argilas e argilominerais	4
1.3 Morfologia da caulinita.	7
1.4 Reações de intercalação na caulinita	10
1.5 Processos de funcionalização da matriz lamelar.	13
1.6 Caulinita como suporte de catalisadores.	14
1.7 Compósitos e nanocompósitos.	15
1.8 Compósitos e nanocompósitos preparados com caulinita.	19
1.9 Poli (álcool vinílico) (PVA).	21
1.10 Propriedades mecânicas.	22
1.10.1 Dureza.	23
1.10.2 Módulo de Young ou módulo elástico.	23
2. OBJETIVOS E MOTIVAÇÕES.	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.	26
3.1 Preparações das amostras.	26
3.1.1 Preparação do composto de intercalação precursor Caulinita/dimetilsulfóxido.	26
3.1.2 Síntese dos compostos funcionalizados.	27
3.1.2.1 Síntese do composto Caulinita/Etilenoglicol.	27
3.1.2.2 Síntese do composto Caulinita/Glicerol.	27

3.1.2.3	Síntese do composto Caulinita/1,2-propanodiol.	28
3.1.3	Síntese de compostos de intercalação com grande espaçamento basal.	28
3.1.3.1	Síntese do composto Caulinita/hexilamina.	29
3.1.4	Preparação dos compósitos derivados da caulinita.	29
3.1.4.1	Preparação dos filmes de PVA.	29
3.1.4.2	Síntese dos compósitos.	30
3.2	Métodos de caracterização.	30
3.2.1	Difratometria de Raios-X: Método do Pó.	30
3.2.2	Análise térmica.	31
3.2.3	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.	32
3.2.4	Espectrometria de NMR do carbono 13.	33
3.2.5	Técnica de nanoidetação.	34
3.2.6	Análise dinâmico mecânica (DMA).	37
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	39
4.1	Reação de intercalação do DMSO na estrutura da caulinita.	39
4.2	Reação com os polióis.	45
4.3	Reações com Hexilamina.	57
4.4	Preparação dos compósitos.	59
4.4.1	Medida da dureza e módulo de elasticidade.	59
4.4.2	Medida de análise dinâmico-mecânica (DMA).	64
5.	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.	71
6.	PRÓXIMOS TRABALHOS E PERSPECTIVAS FUTURAS.	73
7.	REFERÊNCIAS	74
	ANEXOS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema representativo de intercalação em materiais lamelares.	3
Figura 1.2: Nomenclatura de partes de um cristal lamelar (Ex.: argilomineral do tipo 1:2).	5
Figura 1.3: (a) Estrutura da Gibbsita; (b) sílica; (c) ligações estabelecidas entre as duas folhas e (d) estrutura final da caulinita.	8
Figura 1.4: Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior da lamela (d).	9
Figura 1.5: Estratégia de síntese de nanocompósitos: (I) mistura simples dos componentes; (II) preparação das nanopartículas <i>in situ</i> e (III) polimerização da matriz polimérica <i>in situ</i> .	18
Figura 1.6: Modelos possíveis de preparação de nanocompósitos, derivados de polímero com uma matriz lamelar. (Adaptado da referência [52]).	20
Figura 1.7: Reação de formação do PVA a partir do PVAc.	22
Figura 3.1: Molécula de dimetilsulfóxido (DMSO).	26
Figura 3.2: Molécula de etilenoglicol (EG).	27
Figura 3.3: Molécula de glicerol (GLIC).	28
Figura 3.4: Molécula de 1,2-Propanodiol (12PROP).	28
Figura 3.5: Monômero do PVA.	29
Figura 3.6: Desenho esquemático do nanoidentador.	36
Figura 4.1: Difrátogramas de raios-X da caulinita original e acompanhamento do processo de intercalação com o DMSO.	39
Figura 4.2: Processo de intercalação do DMSO entre as lamelas da caulinita com a modificação das intensidades dos picos de difração relacionados a caulinita original (I_k) e ao composto de intercalação (I_i). (Adaptado da referência [81]).	40
Figura 4.3: Esquema mostrando como ocorre o processo de intercalação do DMSO entre as lamelas da caulinita. (Adaptado da referência [81]).	41
Figura 4.4: Espectros de FTIR da caulinita e do composto derivado da reação com DMSO.	42

Figura 4.5: Curvas de análise térmica (TG e DTA) da amostra K-DMSO.	44
Figura 4.6: Difrátogramas de raios-X do composto resultante da reação caulinita-DMSO/EG.	45
Figura 4.7: Difrátogramas de raios-X do composto derivado da reação caulinita-DMSO/GLIC.	46
Figura 4.8: Difrátogramas de raios-X do composto derivado da reação caulinita-DMSO/12PROP.	47
Figura 4.9: Curvas de análise térmica (TG e DTA) da amostra K-EG.	48
Figura 4.10: Curvas de análise térmica (TG e DTA) da amostra K-GLI.	49
Figura 4.11: Espectros de FTIR da caulinita original e derivado funcionalizado com Etilenoglicol.	50
Figura 4.12: Espectros de FTIR da caulinita original e do derivado funcionalizado com Glicerol.	51
Figura 4.13: Espectros de FTIR da caulinita original e do derivado funcionalizado na reação com 1,2 - Propanodiol.	51
Figura 4.14: Espectros de FTIR da caulinita e dos produtos funcionalizados com os dióis.	52
Figura 4.15: Espectro de NMR ¹³C da amostra caulinita/EG.	53
Figura 4.16: Arranjo proposto para o derivado funcionalizado caulinita/EG.	53
Figura 4.17: Espectro de NMR ¹³C da amostra caulinita/GLI.	54
Figura 4.18: Arranjos propostos para os derivados da caulinita/GLI.	55
Figura 4.19: Formação dos nanotubos de caulinita.	56
Figura 4.20: Difrátogramas de raios-X do composto obtidos na reação do derivado funcionalizado com Etilenoglicol, com Hexilamina, em comparação com K-DMSO, K-EG e caulinita original.	57
Figura 4.21: Difrátogramas de raios-X do composto obtidos na reação do derivado funcionalizado com Glicerol, com Hexilamina, em comparação com K-DMSO, K-GLI e caulinita original.	57
Figura 4.22: Medidas de dureza dos materiais obtida por técnica de nanoidentação.	60
Figura 4.23: Medidas de módulo de elasticidade dos materiais obtidas por técnica de nanoidentação.	62
Figura 4.24: Medidas dos módulos de armazenamento do PVA e dos	64

compósitos.

Figura 4.25: Medidas das transições vítreas do PVA e dos compósitos. 66

Figura 4.26: Medidas do módulo de perda das amostras analisadas. 68

LSTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Utilização de determinados argilominerais na indústria.	7
Tabela 1.2: Principais derivados funcionalizados da caulinita.	14
Tabela 4.1: Indexações dos picos de difração de raios-X da caulinita: (d) distância interplanar, (I) intensidade relativa e (hkl) índices de Miller. Utilizando-se a radiação Cu Kα	40
Tabela 4.2: Bandas do espectro de FTIR da caulinita e respectivas atribuições	44
Tabela 4.3: Resultados da análise elementar para Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre.	47
Tabela 4.4: Razão entre a dureza do compósito em relação à dureza do filme de PVA puro.	62
Tabela 4.5: Razão entre os módulos de elasticidade do compósito em relação ao módulo de elasticidade do filme de PVA puro.	64
Tabela 4.6: Resultados para análise de módulo de armazenamento do PVA puro e dos compósitos analisados.	66
Tabela 4.7: Resultados para análise de transição vítrea do PVA puro e dos compósitos analisados.	68
Tabela 4.8: Resultados para análise de módulo de perda do PVA puro e dos compósitos analisados.	70
Tabela 4.9: Resultados gerais para as razões compósito/PVA das análises de módulo de elasticidade, módulo de armazenamento e módulo de perda.	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

d	- Distância interplanar basal
DMSO	- Dimetilsulfóxido
DSC	- Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
FTIR	- Espectroscopia de absorção no infravermelho com tratamento de transformada de Fourier
l	- Índice aparente de intercalação
K	- Caulinita
EG	- Etilenoglicol
GLIC	- Glicerol
1,2 - PROP	1,2-Propanodiol
NMF	- N-metil-formamida
NMP	- N-metil-2-pirrolidona
PANI	- Polianilina
PEO	- Poli (óxido de etileno)
PVA	Poli (álcool vinílico)
PHB	- Poli (β – hidroxibutirato)
PMMA	- Poli (metil-metacrilato)
XRPD	- Difração de raios-X – método do pó
NMR	- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
TA	- Análise térmica
TG	- Termogravimetria
Δd	- Expansão interplanar basal
DMA	- Análise dinâmico mecânica
LDH	- Hidróxido duplo lamelar
LHS	- Hidroxissal lamelar
OS	- Poliestireno
PP	- Polipropileno
PA	- Polianilina
Er	- Módulo elástico reduzido

RESUMO

A classe de materiais nanocompósitos envolvendo matrizes poliméricas e cargas de argilominerais, foi primeiramente descrita por pesquisadores da Toyota, no final da década de 80. A partir dessa data, centenas de publicações têm sido reportadas, sendo que na maioria dos casos, argilominerais da classe das esmectitas são utilizados. A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) é um aluminossilicato lamelar natural do tipo 1:1, que apresenta dois tipos de superfícies, sendo que um lado da lamela é constituído por uma estrutura do tipo Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e outro por estruturas do tipo sílica (SiO_2). A aplicação da caulinita em compósitos poliméricos é rara, porém a mesma é expansível e possui a superfície funcionalizável, o que certamente irá contribuir para a sua dispersabilidade e interação com o polímero, com vantagens sobre os argilominerais da classe das esmectitas, os quais são mais frequentemente utilizados. O presente trabalho demonstra que após processo de intercalação da caulinita com dimetilsulfóxido (DMSO), moléculas de álcoois podem ser reagidas com as hidroxilas superficiais produzindo os compostos funcionalizados. Esses materiais podem ser delaminados e dispersos em uma matriz polimérica solúvel em água, produzindo materiais compósitos poliméricos, até então inéditos na literatura. Após funcionalização da superfície da caulinita com etilenoglicol, glicerol e 1,2-propanodiol, os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (XRPD), espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise térmica (termogravimetria – TG e análise térmica diferencial calculada – DTA). Após dispersão dos materiais funcionalizados em uma solução de poli(álcool vinílico) (PVA), com posterior evaporação do solvente, materiais compósitos foram obtidos e os filmes foram caracterizados por nanoindentação instrumentada e análise dinâmico mecânica. Os resultados demonstraram uma variação das propriedades mecânicas dos filmes compósitos em relação aos filmes obtidos com o PVA puro, o que demonstra a potencialidade de se utilizar a caulinita funcionalizada como agente de reforço em materiais compósitos poliméricos.

Palavras chave: Caulinita; Compostos de Intercalação; Compostos Lamelares; Compósitos poliméricos; Argilominerais; Química de Materiais.

ABSTRACT

The nanocomposite materials class which involves polymeric matrixes and clay minerals as fillers, was first described by Toyota researchers in the late 80's. Since then, hundreds of articles have been published and most of them are about clay minerals of the esmectite class. The kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) is a layered aluminosilicate of the 1:1 group, which presents two types of surfaces. One of them is the Gibbsite-like ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and the other is the silica-like (SiO_2). The application of kaolinite in compound polymers is rare, but kaolinite can be expanded and functionalized, which will certainly contribute to its dispersability and interaction with the polymer. The present work demonstrates that after the intercalation of kaolinite with dimethylsulfoxide (DMSO), alcohol molecules can be reacted with surface hydroxyl groups, producing the functionalized compounds. After the functionalization of the kaolinite aluminol surface with ethylene glycol, glycerol and 1,2-propanediol the materials were characterized by X-ray powder diffraction (XRPD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis (thermogravimetry - TG and calculated differential thermal analysis - DTA). After the dispersion of the functionalized materials into a poly(vinyl alcohol) (PVA) with further evaporation of the solvent, composite materials were obtained and the films were characterized by instrumental nanoindentation and dynamo-mechanical analysis. The results demonstrated a variation of the mechanical properties of the composite films in relation to the pure PVA films, which demonstrates the potential use of functionalized kaolinite as a reinforcement filler in polymeric composites.

Key Words: Kaolinite; Intercalation Compounds; Layered Compounds; Composites; Clay Minerals; Materials Chemistry.

1 – INTRODUÇÃO.

A ciência de argilominerais evoluiu muito no século XX em consequência da pesquisa com estes materiais e de seu potencial para novas aplicações nos meios acadêmicos e industriais. O foco dessas pesquisas não está somente relacionado às suas estruturas químicas e geológicas, pois além desses estudos, inúmeros artigos têm sido publicados em razão das mais distintas aplicações dos variados argilominerais. As diferentes classes de argilominerais possuem suas aplicações distribuídas nos mais distintos ramos industriais. Desta maneira se faz necessário o aprofundamento no estudo relacionado a algumas classes de argilominerais que possuam uma maior aplicação no meio industrial e acadêmico.

A caulinita é um argilomineral lamelar de vasta aplicação, sendo matéria prima básica da indústria cerâmica, para a fabricação da porcelana, louça sanitária etc., em mistura com outros produtos minerais pode também ser empregada na preparação de pigmentos à base de anilina, veículo inerte para inseticidas, abrasivos suaves, endurecedor na indústria têxtil, carga na fabricação de papel, carga e revestimento de linóleos e oleados, em sabões e pós dentifrícios, carga para gesso de parede, constituinte do cimento Portland branco, em tintas, e outros. Em medicina, como absorvente de toxinas do aparelho digestivo e como base para muitos desinfetantes. Na fabricação de borracha de alta qualidade, empregada na confecção de luvas para fins médicos e de revestimentos de fusíveis. Em cosméticos e certos plásticos a caulinita também pode ser utilizada como carga inorgânica. Substâncias inertes, como barita e talco podem ser substituídas pelo caulim, em muitos casos. Porém, a maior aplicação industrial da caulinita esta relacionada à indústria papelreira, onde a caulinita é utilizada como carga e material de superfície. No futuro poderá ser empregado, em escala comercial, como fonte de alumina e na produção de alumínio metálico. Além disso, novas contribuições para o uso da caulinita em alta-tecnologia são de importância estratégica para o país, uma vez que o Brasil possui a segunda maior reserva mundial deste mineral e é um dos maiores produtores e exportadores mundiais. A caulinita possui um mercado internacional que movimenta anualmente mais de 4 bilhões de dólares americanos.

1.1 – Materiais Lamelares e compostos de intercalação.

Materiais lamelares pertencem a uma classe especial de compostos nos quais os cristais são formados por empilhamentos de unidades bidimensionais conhecidas por lamelas, que são ligadas umas as outras através de forças fracas [1,2]. Reações de intercalação ocorrem por inserção topotática de uma espécie hóspede móvel (moléculas

neutras, íons anidros ou solvatados) no espaçamento interlamelar acessível em um sítio cristalográfico vacante, localizado entre as lamelas. Nestes compostos de intercalação, ocorrem ligações covalentes fortes nas lamelas e interações fracas entre as lamelas e espécies intercaladas, as quais podem estar solvatadas ou não. Reações com solventes polares iônicos são relatadas para reposição de várias espécies solvatadas (cátions e ânions) localizados entre as lamelas. Neste caso, somente o solvente ou o íon solvatado pode ser substituído, dependendo das condições reacionais [2].

Os compostos lamelares têm sido amplamente estudados nos últimos anos devido à versatilidade que apresentam para serem modificados mediante reações de intercalação e funcionalização. Estes compostos podem conter lamelas neutras ou carregadas eletricamente. Entre os compostos com lamelas carregadas positivamente encontram-se os hidróxidos duplos lamelares (LDH), que têm sido amplamente estudados e algumas publicações compilam suas propriedades e usos [1-3]. Estes compostos são derivados estruturais da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) cuja estrutura é formada por lamelas onde os íons Mg^{2+} ocupam o centro da lamela e são coordenados octaédricamente por íons hidroxila. Os LDH possuem uma formulação genérica do tipo $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{m-})_{x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M^{3+} e M^{2+} representam metais nos sítios octaédricos das lamelas coordenados por hidroxilas e A^{m-} representa um ânion hidratado de carga m^- , alojado no espaçamento interlamelar.

Em muitas classes de sólidos lamelares, as lamelas possuem carga elétrica devido às suas substituições isomórficas de íons de cargas diferentes na rede como é o caso dos argilominerais, incluindo os hidróxidos duplos lamelares (LDHs). Entre os materiais lamelares se incluem diferentes tipos de argilominerais, LDHs, fosfatos de metais em estado de oxidação IV+, sulfetos, hidróxidos, óxidos, etc. Para alcançar a neutralidade eletrônica da estrutura, íons de carga contrária, normalmente solvatados por água ou outras moléculas polares, ocupam a região interlamelar e são conhecidos como íons de compensação [3].

Os hidroxissais lamelares (LHS) também são derivados da brucita, porém, uma parte dos grupamentos hidroxila pode ser substituída por moléculas de água, o que gera um resíduo de carga nas lamelas, ou por outros oxoânions. Em ambos os casos as estruturas podem ser submetidas a reações de troca iônica. A formulação dos LHS é $\text{M}^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{m-})_{x/m}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M pode ser um ou dois tipos de cátions divalentes (por exemplo: Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+}) e A^{m-} representa um ânion hidratado de carga m^- , tendo como exemplos os íons cloreto, nitrato, sulfato, acetato, etc. [4].

Os compostos lamelares em geral, apresentam algumas propriedades comuns, que os caracterizam como únicos, quando analisados do ponto de vista da química de materiais. Suas lamelas possuem um tipo de interação química muito pequena, o que possibilita a sua

separação na presença de agentes que as estabilizem como unidades isoladas (monolamelas) [5]. Há também a possibilidade da inserção de entidades nos espaçamentos interlamelares, com o conseqüente aumento da distância entre duas lamelas consecutivas, de acordo com a dimensão da entidade inserida. A este procedimento dá-se o nome de intercalação. Sendo que estas moléculas intercaladas podem variar entre átomos neutros, íons, moléculas inorgânicas e orgânicas, dependendo da matriz em que vai ser aplicada a reação (Figura 1.1).

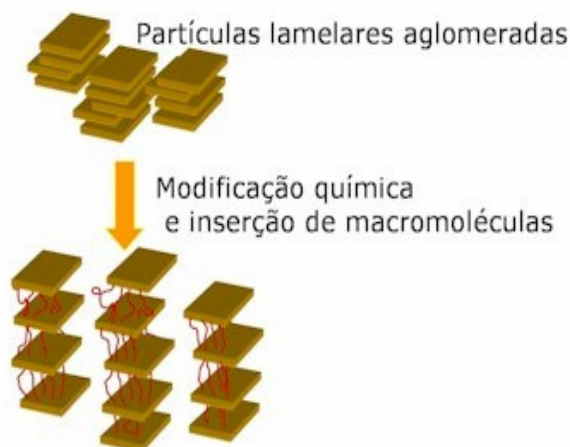


Figura 1.1: Esquema representativo de intercalação em materiais lamelares.

Estes compostos possuem uma importante característica que é a de se reunir em inúmeras lamelas formadas por átomos unidos via ligações covalentes, que se encontram superpostas e mantidas juntas por interações fracas. Em compostos assim, dois conceitos são de fundamental importância: A *distância interplanar basal* (d), definida como a distância entre os centros de duas lamelas consecutivas e a *distância (ou espaçamento) interlamelar* (l), que é o espaçamento existente entre as superfícies de duas lamelas adjacentes.

Há muitas classes de compostos que apresentam estrutura lamelar, sendo o mais simples o grafite, mas que ainda apresenta uma importância acadêmica muito grande, principalmente após a descoberta recente das propriedades do grafeno, que se constitui de uma única lamela de grafite [6-7]. Além do grafite, podem ser citados os calcogenetos e haletos de metais de transição, os fosfatos de zircônio e seus derivados, os hidróxidos duplos lamelares (LDHs), os argilominerais, entre outros. Com cada uma dessas classes de compostos possuindo características próprias, que as fazem aptas a serem utilizadas em aplicações específicas.

O provável primeiro composto de intercalação preparado foi reportado no meio científico por Schafhäult em 1841, resultado das suas observações na tentativa de dissolver

grafite em ácido sulfúrico, intercalando prótons em sua estrutura, porém Schafhäült não tinha conhecimento e possibilidade de comprovação por análises físicas e químicas para comprovar que moléculas poderiam estar intercaladas entre lamelas adjacentes do grafite, sendo assim apenas uma suposição da formação de um composto de intercalação. Mais tarde, em 1926, houve o ressurgimento dos estudos sobre compostos de intercalação com K. Fredenhagen e G. Candebach, que descreveram a captura de vapor de potássio por grafite.

O primeiro artigo que relatou de fato um composto de intercalação foi reportado por Hofmann e Frenzel em 1930, onde foi sugerida a inserção de uma molécula entre as lamelas de um material lamelar, até então este efeito era desconhecido [8]. Após um grande período de interesse voltado apenas para algumas matrizes lamelares, pesquisadores voltaram a ter um interesse sobre os materiais lamelares em geral a partir da década de 60, pois foi verificado que através da intercalação neste tipo de composto é possível realizar variações sistemáticas nas propriedades dessas matrizes, como: propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, transporte iônico e eletrônico e mais recentemente, sua utilização como reforço em polímeros na formação de nanocompósitos. Com o desenvolvimento das pesquisas acadêmicas com materiais lamelares se tornou possível sua utilização em meios industriais. Estes materiais encontram utilização na construção de bateria de alta capacidade, dispositivos eletrônicos semicondutores, catalisadores dos mais diversos tipos, construção de dispositivos sensores com alta especificidade e a modificação de propriedades mecânicas de materiais poliméricos, entre tantas outras [9].

A intercalação geralmente é um processo reversível, por este motivo as características básicas da estrutura da matriz e da molécula hospedeira são mantidas, exceto pela expansão associada, que depende do tamanho do hóspede intercalante. Entretanto, as características físico-químicas, mecânicas, reológicas, térmicas, elétricas, ópticas, magnéticas, entre outras, podem sofrer profundas modificações provocadas pelos processos de intercalação. As moléculas intercaladas na matriz geram perturbações no meio químico, geométrico e eletrônico da matriz, provocando variações substanciais que refletem na variação de algumas de suas propriedades [10,11].

1.2 – Argilas e argilominerais.

Tendo em vista os inúmeros empregos diferentes do termo argila, este passa a ser um conceito bastante amplo, utilizado algumas vezes para descrever uma faixa de dimensões de partículas, independente da composição. O termo argila também pode ser utilizado como termo petrográfico para designar uma rocha constituída por um tipo

predominante de um mineral, porém de maneira geral o termo argila é considerado como *“um material natural, de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água”* [12]. Sendo assim, argila foi definida como um material natural, de textura terrosa, granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc), matéria orgânica e outras impurezas.

Os argilominerais são os minerais característicos das argilas; quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, contendo em certos tipos, outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros [13], sendo eles os minerais primordiais que compõem uma argila, responsáveis por suas características primárias, e que tem composição química e estrutura cristalina definida e constante. Estes compostos formam uma classe de minerais constituídos por silício, oxigênio e hidrogênio que se ordenam em estruturas tetraédricas de silicato, e por outros elementos como alumínio, magnésio, zinco, potássio, ferro, entre outros, que se arranjam na forma de hidróxidos com estrutura tetraédrica ou octaédrica. Considerando-se a necessidade de uniformizar a nomenclatura de diferentes partes da estrutura de um argilomineral ou material lamelar, as quais são denominadas de diferentes formas por diferentes profissionais, a Figura 1.2 é apresentada.

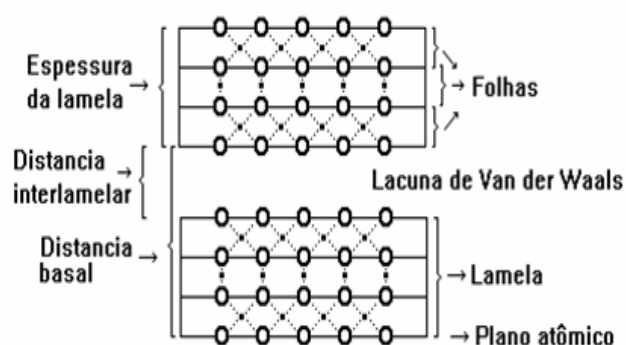


Figura 1.2: Nomenclatura de partes de um cristal lamelar (Ex.: argilomineral do tipo 1:2).

Para a classificação dos diferentes tipos e famílias de argilominerais é utilizada sua estrutura cristalina, sendo divididos em duas classes fundamentais: os silicatos lamelares, que estão ordenados em camadas e também são chamados de filossilicatos, e os silicatos fibrosos, que se ordenam em cadeias. Dentro dessas duas classes os argilominerais se dividem em outros grupos de acordo com sua estrutura e composição química [12].

A gênese dos argilominerais provém da decomposição e intemperismo sobre outros minerais da crosta, ao longo do tempo, e constituem um estágio não necessariamente final, pois ainda podem vir a sofrer outro tipo de transformação e metamorfizações a outras

espécies minerais. Graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, tixotropia e viscosidade de suspensões aquosas que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas [12].

Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectitas ou montmorilonita. O que diferencia estes argilominerais são basicamente o tipo de estrutura e as substituições estruturais. Modificações de alumínio por magnésio ou ferro e do silício por alumínio ou ferro são exemplos comuns. Estas modificações geram uma carga residual e esta carga gerada necessita ser neutralizada em virtude das diferenças de cargas elétricas dos íons por alguns cátions. Dessa forma, na caulinita praticamente não ocorre substituição, na illita ocorre substituição e o cátion neutralizante é o potássio; na montmorilonita também ocorrem substituições e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros. Isto implica em diferenças nas características de interesse para as diversas aplicações tecnológicas.

É possível introduzir ou intercalar moléculas eletricamente neutras, orgânicas e inorgânicas, entre as lamelas da caulinita, tendo como consequência a variação da sua distância basal. A montmorilonita e demais argilominerais do grupo das esmectitas são comumente chamadas como sendo de distância basal expansível reversivelmente, pois sua distância basal pode aumentar com a intercalação de moléculas como a de água e pode se contrair quando secas, devido à perda destas moléculas de água intercaladas anteriormente.

O vasto campo de aplicações tradicionais dos argilominerais e argilas incluem a fabricação de alumina e alumínio, matéria prima para indústria cerâmica, matéria prima para cimento Portland, obtenção de pozolanas, fabricação de agregados leves, fabricação de materiais refratários, aditivos e reforços de borrachas e plásticos, tintas, agentes de carga e cor em papel, obtenção de lamas de perfuração de poços, aglomerados de areias de moldagem para fundição, carga mineral em têxteis, tintas e fertilizantes, diluentes para pesticidas, entre outros [13]. Na tabela 1.1 são apresentadas as principais utilizações industriais de determinados argilominerais.

Argilas constituídas essencialmente pelo argilomineral caulinita são as mais refratárias, pois são constituídas essencialmente de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), enquanto que as outras, devido à presença de potássio, ferro e outros elementos, têm a refratariedade sensivelmente reduzida. A presença de outros minerais, muitas vezes considerados como impurezas, pode afetar substancialmente as características de uma argila para uma dada

aplicação; daí a razão, para muitas aplicações, de se eliminar por processos físicos os minerais indesejáveis.

Tabela 1.1: Utilização de determinados argilominerais na indústria.

Argilominerais	Indústria	Utilização
Caulinita	Papel, plásticos, borracha	Carga Mineral, aditivo mineral.
	Pesticidas	Transporte, diluentes.
Vermiculita	Indústria de Construção	Isolamento térmico, dissipação do som.
	Indústria de Embalagens	Materiais de choque, proteção térmica, absorção de líquidos.
	Fundição	Proteção térmica.
Mica	Indústria Elétrica	Isolamento.
	Pintura	UV, estabilizador de temperatura e pintura subaquática.
	Cosméticos	Aditivo mineral.
Talco	Plásticos, borracha, papel	Aditivo mineral.
	Cosméticos, farmacêuticos	Pós, colas e loções.
	Indústria de refratários	Cerâmicas refratárias.

1.3 – Morfologia da caulinita.

A Caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), é um aluminosilicato lamelar natural do tipo 1:1, que apresenta dois tipos de superfícies. Um lado da lamela é constituído por uma estrutura do tipo Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e outro por estruturas do tipo sílica (SiO_2) [14]. Desta forma o lado da lamela contendo alumínio é recoberto com grupamentos hidroxila e o outro, que contém silício, é recoberto com átomos de oxigênio, como mostrado na Figura 1.3.

A formação geológica da caulinita se deve ao intemperismo gerado pela hidrólise parcial de feldspatos ou outros argilominerais, onde todo o potássio, ou outros cátions, são eliminados, como exemplificado na hidrólise do feldspato potássico (Equação 1.1).



Nas estruturas da caulinita os átomos de alumínio estão coordenados octaetricamente a átomos de oxigênio e grupamentos hidroxila. No outro lado da lamela existe uma estrutura do tipo sílica, onde átomos de silício são coordenados tetraetricamente a átomos de oxigênio. Lamelas adjacentes são ligadas umas as outras através de ligações

de hidrogênio, conforme apresentado na Figura 1.3, envolvendo os grupamentos aluminol (Al–OH) e siloxano (Si–O).

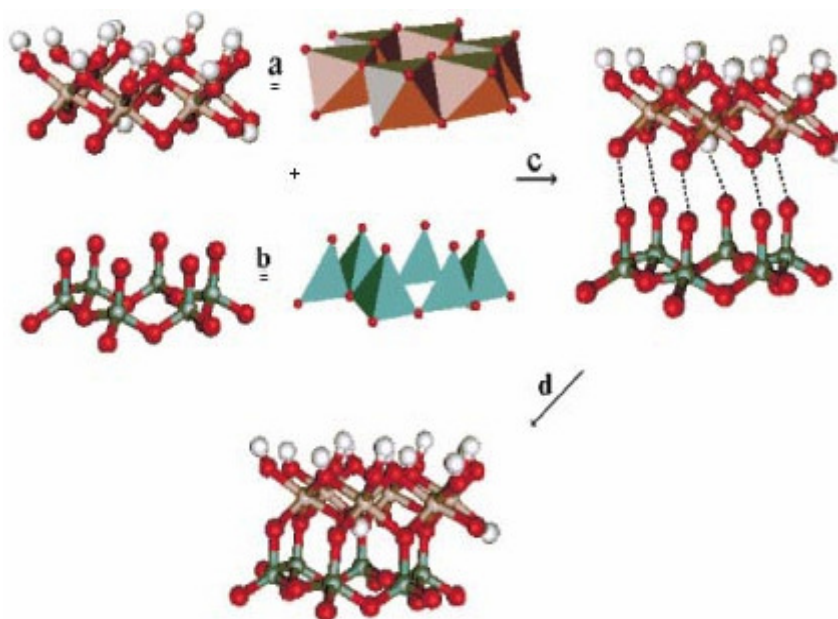


Figura 1.3: (a) Estrutura da Gibbsita; (b) sílica; (c) ligações estabelecidas entre as duas folhas e (d) estrutura final da caulinita.

A distância entre dois planos iguais em materiais lamelares é chamada de distância interplanar basal ou espaçamento basal (Figura 1.2), é esta distância que é alterada e indicada pelo difratômetro de raios-X quando realizado algum procedimento de intercalação ou funcionalização. No caso da caulinita essa distância é indicada por $d_{001} = c_0(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta)^{1/2} = 0,716 \text{ nm} = 7,16 \text{ \AA}$. Como a espessura da lamela do tipo 1:1 (gibbsita:sílica) é de $4,37 \text{ \AA}$, o espaçamento entre as lamelas é de $2,79 \text{ \AA}$, embora esse espaço não seja vazio e sim ocupado pelas nuvens eletrônicas dos elementos que compõe a lamela.

A fórmula da célula unitária da caulinita é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, mas é geralmente representada por sua fórmula mínima que corresponde a metade da célula unitária $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Basicamente sua composição percentual é $\text{SiO}_2 = 46,54\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,50\%$ e $\text{H}_2\text{O} = 13,96\%$. Sua estrutura cristalina é eletricamente neutra não apresentando significativas substituições estruturais por outros átomos metálicos. A estrutura da célula unitária da caulinita é triclinica e teve seus valores determinados por R. E. Newnham e G. W. Brindley no ano de 1957. Apesar de outros grupos de autores já terem publicado resultados diferentes para a célula unitária da caulinita, os valores mais aceitos ainda são os apresentados Newnham e Brindley: $a = 0,5139 \pm 0,0014 \text{ nm}$; $b = 0,8932 \pm 0,0016 \text{ nm}$; $c = 7,371 \pm 0,0019 \text{ nm}$; $\alpha = 91,6 \pm 0,2^\circ$; $\beta = 104,8 \pm 0,2^\circ$ e $\gamma = 89,9 \pm 0,1^\circ [14-20]$ (Figura 1.4).

Três são as principais técnicas para a análise das reações de intercalação entre as lamelas da caulinita: difratometria de raios-X (XRPD), análise de espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR) e análise térmica (TG/DSC ou DTA). A intercalação de moléculas na matriz da caulinita geralmente causa uma variação no seu espaçamento basal, este fato já torna a técnica de análise por difratometria de raios-X essencial para o entendimento do processo, por isso esta técnica é sempre a primeira caracterização a ser empregada. Dependendo dos resultados encontrados é que se faz necessária a análise do material por outra técnica de caracterização a fim de explicar uma reação bem sucedida. Geralmente reações de intercalação ou funcionalização modificam a distância interplanar basal da caulinita, gerando picos em ângulos de reflexões inferiores a apresentada pela amostra de caulinita original. Isto se deve ao fato de ter ocorrido um aumento no espaçamento interplanar basal em virtude do alojamento de moléculas entre lamelas adjacentes da caulinita.

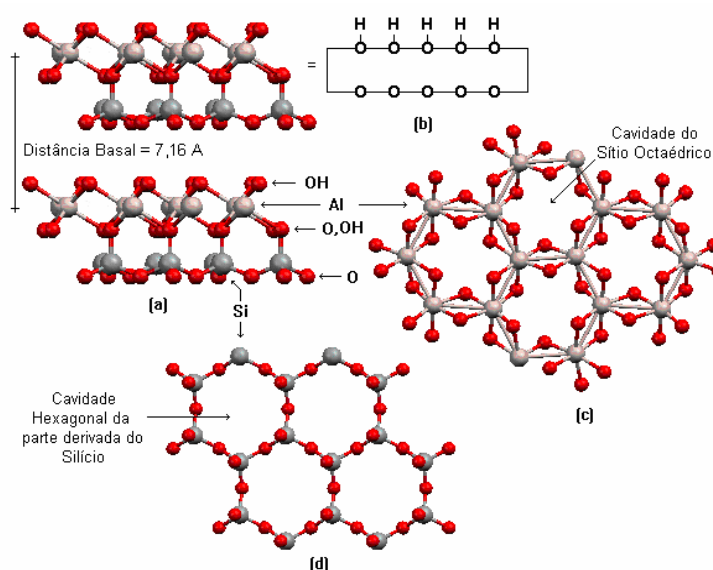


Figura 1.4: Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior da lamela (d). (Adaptado da referência [14]).

1.4 – Reações de intercalação na caulinita.

Como as lamelas da caulinita são ligadas umas as outras através de ligações de hidrogênio, existe uma dificuldade em promover processos de intercalação na sua estrutura. Uma alternativa é a intercalação de moléculas polares que são estabilizadas por interações dipolares, ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, além da intercalação de

algumas moléculas específicas que possam ser substituídas por outras não diretamente intercaláveis. Uma das maneiras que vem sendo desenvolvida atualmente envolve o uso da caulinita hidratada que pode ser preparada tratando-se a caulinita funcionalizada, com alcoóis ou água. Outros processos envolvem a delaminação (esfoliação parcial) da caulinita através da intercalação com moléculas orgânicas e inorgânicas [14-26].

Na caulinita, devido à presença dos grupos hidroxilas, o processo de solvatação destes grupos pode ocorrer, assim como reações de funcionalização. Uma importante característica é a possibilidade da formação de ligações covalentes com moléculas específicas nestas lamelas, ou sua modificação através do processo de funcionalização da matriz lamelar, com a intenção de atribuir características próprias a matriz. A intenção deste interessante procedimento é a obtenção de novos materiais, semelhante aos obtidos pela intercalação de compostos orgânicos e inorgânicos como corantes, pigmentos, catalisadores, íons trocadores, materiais com controle de área superficial, com controle de micro e macroporos, etc. Com raras exceções, o confinamento de moléculas em um nano-ambiente químico assimétrico gera inúmeros materiais com diferentes propriedades físicas a serem estudadas. O argilomineral caulinita é um dos poucos entre os argilominerais lamelares, que possuem lamelas assimétricas eletricamente neutras, tendo ânions OH^- de um lado e O^{2-} do outro. O caráter polar da lamela e os grupos OH permitem a intercalação de moléculas orgânicas polares, por interação dipolo/dipolo, ou por ligação de hidrogênio. Os exemplos são moléculas pequenas como dimetilsulfóxido (DMSO), hidrazina, uréia, cloreto de sódio, acetato de potássio e amidas, tais como formamida e N-metilformamida (NMF); a intercalação desses compostos é reversível e essas moléculas podem ser trocadas por água. A intercalação das moléculas provoca um aumento da distância interplanar basal de 7,16 Å da caulinita (e da haloisita, que possui estrutura cristalina semelhante a da caulinita, com camadas sucessivas deslocadas ao das direções *b* e *c* com forma tubular), sendo este valor específico para cada composto. A velocidade de formação de cada um é também diferente em cada caso e pode servir para a caracterização do argilomineral: esse é o caso da caulinita e da haloisita, que podem ser diferenciadas através dessa propriedade, já que através da forma mais simples de caracterização (difração de raios-X do pó de argila sem tratamento prévio) dificilmente podem ser distinguidas uma da outra.

Por outro lado, um grande número de moléculas orgânicas não pode ser intercalado na caulinita, ou por não ter a polaridade adequada, ou por ter dimensões muito grandes. Um procedimento experimental denominado "método do deslocamento" [26], foi desenvolvido para a intercalação dessas moléculas "inadequadas". Primeiro, há a pré-expansão do

espaçamento basal da caulinita por um composto como n-metilformamida (NMF), DMSO ou acetato de potássio; essa expansão atua como uma cunha para permitir a entrada da segunda molécula, "inadequada" por sua polaridade e/ou dimensões, a qual desloca a primeira e forma um híbrido estável hospedeiro-convidado. Assim é possível intercalar uma variedade de monômeros e de polímeros em híbridos caulinita-DMSO e produzir compósitos polímero-caulinita .

Os primeiros trabalhos que relataram a intercalação de alguma molécula entre as estruturas lamelares da caulinita datam de 1960 e 1961, por K. Wada e M. L. Jackson e tratava da intercalação de acetato de potássio por moagem a seco, uma reação tipicamente do estado sólido. Praticamente na mesma época A. Weiss, publicou artigos que tratavam da intercalação de uréia e hidrato de hidrazina e W. D. Miller e W. D. Keller relataram a intercalação de etilenoglicol. Em 1968 S. Olejnik publicou artigos relativos aos seus trabalhos de intercalação com dimetil-sulfóxido [27]. Finalmente em 1969 M. Cruz e J. E. White realizaram trabalhos envolvendo formamida, metil-formamida e dimetil-formamida totalizando cerca de dez compostos diferentes derivados da caulinita em apenas uma década, todos envolvendo pequenas moléculas orgânicas fortemente polares ou sais de ácidos carboxílicos pequenos com grandes cátions de metais alcalinos e amônio [28].

Exemplos de intercalação de caulinita envolvem o uso de pequenas moléculas polares (tipicamente; dimetilsulfóxido, N-metilformamida e uréia) [14,27-28], fenômeno este associado ao processo de solvatação dos grupamentos hidroxila externos, das lamelas. A intercalação de algumas moléculas particulares somente é possível através do deslocamento de outras moléculas previamente intercaladas [28-32]. Recentemente, a intercalação de polímeros também foi reportada utilizando-se a metodologia de intercalação do precursor seguida de polimerização térmica, intercalação do polímero fundido com caulinita previamente expandida, ou deslocamento de moléculas de água previamente intercaladas [33,38].

Geralmente as moléculas que podem ser intercaladas na caulinita devem possuir um tamanho relativo pequeno, porém foi observado que algumas moléculas são intercaladas, enquanto que outras moléculas menores não podem se comportar como hóspedes entre as lamelas da caulinita. Esse fenômeno ocorre devido ao fato da intercalação entre as lamelas da caulinita não estar simplesmente ligado ao tamanho da molécula existindo outros fatores importantes que influenciam diretamente nas intercalações, como: polaridade e natureza dos grupos doadores e receptores de elétrons. As moléculas para poderem ser intercaladas diretamente entre as lamelas da caulinita necessitam possuir algumas características químicas importantes, podendo ser separadas em quatro grupos distintos:

- Moléculas capazes de formar fortes ligações de Hidrogênio com a matriz lamelar: para isto ocorrer, na mesma molécula deverá existir átomos diferentes que atuem como grupos receptores e doadores de elétrons, exemplos típicos envolvem a uréia, formamida, hidrazina, etc. Moléculas que possuem o grupo doador e receptor no mesmo átomo não podem participar do processo de intercalação, como por exemplo água e alcoóis.

- Moléculas com estrutura do tipo betaína (mesomérica), que possuem um grande momento dipolar: dimetil-sulfóxido, piridina, etc.

- Sais de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular com álcalis e/ou amônio: acetato de amônio e propionato de potássio.

- Sais de haletos com álcalis: cloreto de sódio e iodeto de potássio.

Atualmente o grupo de moléculas que podem sofrer o processo de intercalação na caulinita continua muito restrito, foram descobertas poucas moléculas que fossem capazes de intercalar diretamente na caulinita, as respostas podem estar em processos cinéticos, termodinâmicos e estéricos [26]. Porém, foi admitido que outras substâncias poderiam ser intercaladas indiretamente na caulinita, através da utilização de um agente intercalante primário, como caulinita/NMF e caulinita/DMSO como precursores, ao invés da caulinita original. Este tipo de procedimento favorece a formação de novos compostos de intercalação, compostos estes, que não poderiam ser obtidos diretamente em uma reação com a caulinita. Com o uso destes precursores para realizar a pré-expansão das lamelas da caulinita, as moléculas encontram uma menor resistência para romper as ligações de hidrogênio existentes entre as lamelas da caulinita, ocorrendo assim um processo de substituição da molécula previamente intercalada.

Através deste processo de intercalação com a utilização de um precursor, novos compostos puderam ser obtidos. A literatura cita inúmeros casos de alcoóis e dióis [30], oxalato, gliconato, lisinato, alaninato, lactato de potássio, aminas, benzydina, benzamida [11,36], 1-metil-2-pirrolidona [32], lactamas [34], propionato de amônio [35], entre outros. A intercalação de polímeros também é possível, a fim de obter nanocompósitos intercalados com as mais variadas propriedades, dentre eles se destacam a síntese de compostos com PEO, PHB, PMMA, PVA, poli(acrilamida), poli(vinilpirrolidona) e poli(acrilonitrila) e poli(etilenoglicol). A intercalação da caulinita com moléculas de água pode gerar um composto conhecido como caulinita hidratada, compostos este inicialmente tratado com DMSO e fluoreto de amônio, porém que também pode ser obtido através do tratamento com

metanol. Reações de hidratação da caulinita também podem ser obtidas através de seu tratamento após intercalação com a uréia [14,26].

1.5 - Processos de funcionalização da matriz lamelar.

Os processos de intercalação, tanto de moléculas orgânicas como inorgânicas nos espaços interlamelares da caulinita, são conhecidos há várias décadas, processos de funcionalização lamelar são, por outro lado, mais recentes e pouco estudados. No entanto, a modificação controlada das superfícies da caulinita oferece possibilidades muito promissoras para, entre outras aplicações, a obtenção de nanocompósitos com polímeros orgânicos apresentando interações maximizadas entre as fases orgânica e inorgânica. O termo funcionalização, alguns autores descrevem como enxertia, ainda é um termo novo que vem a substituir o termo grampeamento de uma molécula na matriz lamelar, desta maneira se faz mais correto a utilização do termo funcionalização, uma vez que uma nova função química estará sendo formada entre as lamelas da caulinita e uma molécula inserida entre lamelas adjacentes do argilomineral.

Um caso interessante na caulinita são as reações de funcionalização de sua matriz lamelar, ou seja, a utilização de moléculas que reagem quimicamente com a superfície da lamela, ligando-se covalentemente a elas, permanecendo nos espaços interlamelares da matriz. Isto é muito interessante, pois abre a possibilidade do controle destas superfícies com a presença de moléculas orgânicas quimicamente ligadas. Dentre estes compostos funcionalizados já foram reportados as funcionalizações com etilenoglicol, glicerol, propanodiol, butanodiol, metanol, ácido fenilfosfônico, etanolamina, entre outros [29-31]. O processo de funcionalização, basicamente, irá formar uma nova função química entre a estrutura do argilomineral e a molécula intercalada. Após a pré-expansão das lamelas com agentes intercalantes primários (uréia e DMSO), a caulinita pode ser reagida com vários álcoois e dióis. Em reações de esterificação, os grupamentos álcool reagem com as hidroxilas interlamelares da caulinita formando ligações covalente entre as fases, mineral e orgânica, liberando moléculas de água. Na tabela 1.2 são apresentadas algumas das principais funcionalizações já realizadas na matriz lamelar da caulinita.

Em sínteses de compósitos e nanocompósitos é importante a funcionalização da matriz lamelar em virtude da afinidade química reduzida entre os compostos de origem inorgânica (natureza hidrofílica) e o polímero (predominantemente hidrofóbico). A compatibilidade com a matriz polimérica pode ser melhorada através da modificação química superficial das partículas dos componentes. O processo de funcionalização da caulinita é de fundamental importância na síntese dos nanocompósitos, pois irá fornecer

uma compatibilidade química entre o derivado da caulinita e o polímero utilizado, além de funcionalizar lamelas individuais e facilitar o processo de esfoliação. Para produzir tal efeito, é normalmente utilizada uma molécula, que irá promover a compatibilização química entre os componentes por intermédio de ligações de hidrogênio, interações dipolares ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica [39-43].

Tabela 1.2: Principais derivados funcionalizados da caulinita [36,42,44,45].

Molécula funcionalizada	Espaçamento basal	Estequiometria
Metanol	8,2	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,13}(\text{OCH}_3)_{0,87}$
	8,6/8,2	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,64}(\text{OCH}_3)_{0,36}$
	8,6/8,2	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,60}(\text{OCH}_3)_{0,40}$
Etilenoglicol	9,5	-
	9,4	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,2}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{0,8}$
1,2-Propanodiol	10,9	-
	10,8	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,37}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0,63}$
1,3-Propanodiol	9,8	-
	11,1	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,32}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0,68}$
	11,0	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,39}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_{0,61}$
1,2-Butanodiol	11,8	-
1,3-Butanodiol	11,6	-
Adonitol	8,4	-
Dulcitol	11,4	-
D-Sorbitol	11,0	-
D-Mannitol	11,4	-
Éter metílico do etilenoglicol	10,6	-
Éter butílico do Di(etilenoglicol)	11,2	-
Etanolamina	10,7	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3,0}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{1,0}$
3-Amino-1-propanol	11,1	-

1.6 – Caulinita como suporte de catalisadores.

A utilização da caulinita como precursor para a obtenção de novos compostos de intercalação também é observada na obtenção de compostos com a presença da p-nitroanilina, aminoácidos, alquilaminas, piridina entre outros. Estas reações são particularmente interessantes, pois uma molécula com atividade catalítica pode ficar presa entre as lamelas da caulinita aumentando seu potencial como agente catalítico, propiciando

especificidade reacional através da limitação do tamanho da molécula a ser intercalada e reagida.

Metaloporfirinas sintéticas são catalisadores eficientes para uma vasta quantidade de reações de oxidação. Apesar de vários sistemas homogêneos já serem conhecidos, a heterogenização de complexos porfirínicos tem sido extensivamente explorada visando obter catalisadores recicláveis. A obtenção de sólidos auto-organizados a partir de estruturas porfirínicas ou a imobilização em suportes inorgânicos são as duas principais estratégias utilizadas na obtenção de catalisadores heterogêneos. Estudos relacionados a imobilização de metaloporfirinas na haloisita natural, um argilomineral tubular da família da caulinita e seu desempenho catalítico foram estudados comparativamente ao sólido metalado homogêneo [29]. Estudos da atividade catalítica de oxidação de cicloexano e heptano, por iodosilbenzeno, mostraram maior eficiência catalítica do sistema heterogêneo em relação ao sistema homogêneo (ferroporfirina em solução). Observou-se também uma maior seletividade para formação de álcool nos dois substratos avaliados.

1.7 – Compósitos e nanocompósitos.

A partir da descrição dos nanocompósitos poliméricos envolvendo argilominerais no final da década de 80 [46-48], centenas de publicações têm sido reportadas, sendo que na maioria dos casos, argilominerais da classe das esmectitas são utilizados. Nos últimos anos, nanocompósitos baseados na inserção de nanoentidades, na forma de argilominerais em matrizes poliméricas, tem chamado a atenção por potencialmente gerar materiais com propriedades mecânicas e térmicas maximizadas, entre outras, porém com um baixo custo, quando comparado aos nanocompósitos derivados dos nanotubos de carbono. Durante o processamento dos nanocompósitos, há a inserção de cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais.

A combinação entre cerâmicas e polímeros tem sido usada nas últimas duas décadas para produzir compósitos e nanocompósitos de alto desempenho. O grande objetivo por trás deste conceito é de fazer uso de propriedades inerentes das entidades envolvidas, propriedades estas que estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica destes materiais (ligações químicas primárias e arranjo atômico). Assim, a associação entre os altos módulos de elasticidade e resistência mecânica das micrométricas fibras ou lamelas cerâmicas; com a tenacidade, baixa densidade e facilidade de processamento de vários polímeros propiciaram a fabricação de materiais com propriedades especiais não existentes nos materiais de origem. Tais compósitos vêm sendo utilizados em dispositivos avançados nas indústrias automotivas e aeroespaciais. Os polímeros reforçados com a inserção de

argilominerais possuem propriedades singulares, obtendo elevado grau de dureza e resistência sem que os faça perder as propriedades elásticas que os caracterizam. Os nanocompósitos, derivados de materiais lamelares, em polímeros podem ser classificados em três diferentes tipos:

- Nanocompósitos derivados de argilominerais intercalados;
- Nanocompósitos derivados de argilominerais floculados;
- Nanocompósitos derivados de argilominerais esfoliados ou delaminados.

No primeiro caso são inseridas cadeias de polímeros nas lacunas de Van der Waals da estrutura do argilomineral, que manterá o seu arranjo tridimensional, porém formando aglomerados cristalinos, os quais serão dispersos na matriz polimérica. No caso, dos nanocompósitos floculados, o que temos, são materiais intercalados com arranjos menores, que consiste no empilhamento das lamelas ligadas através das cadeias dos polímeros intercalados. Finalmente, no terceiro caso, temos a esfoliação, que consiste na separação das lamelas em unidades individuais dentro da matriz polimérica.

Os métodos de preparação de nanocompósitos mais utilizados são através da combinação de polímeros dissolvidos com uma rede inorgânica. Esta preparação ocorre através da policondensação de alcóxidos metálicos. Combinação de polímeros ou copolímeros funcionalizados com grupos alcoxissilanos e a rede inorgânica, precipitando nanopartículas em um gel polimérico impregnando as matrizes inorgânicas porosas com monômeros ou oligômeros. Método da evaporação na formação de filmes, através da polimerização simultânea de alcóxidos e monômeros; entre outras [49-51].

Para um melhor êxito nos resultados finais se faz necessária a obtenção de materiais que combinem as propriedades físicas, químicas e estruturais das matrizes inorgânicas com as propriedades do material orgânico formador da matriz polimérica, procurando produzir materiais para futuras aplicações industriais. As propriedades mecânicas do polímero em questão poderão ser potencializadas com a dispersão de um argilomineral na matriz polimérica, porém as estruturas químicas de um polímero e de um argilomineral possuem uma relevante diferença, o que a princípio impede que ocorra esta compatibilidade. O que pode ser feito é a intercalação entre as lamelas do argilomineral de um composto que possua uma estrutura semelhante àquela do polímero, fornecendo assim uma maneira de melhorar ainda mais as propriedades mecânicas dos nanocompósitos através da compatibilização química entre as fases [33,52].

A maioria dos nanocompósitos sintetizados e estudados atualmente vem do resultado da união de compostos lamelares com polímeros orgânicos. Isto fica bastante

claro, pois as matrizes inorgânicas lamelares quando unidas as matrizes poliméricas conseguem formar um ambiente químico muito favorável para o aumento das propriedades mecânicas do polímero. O ordenamento estericamente restrito dos compostos lamelares pode levar a um maior grau de ordenamento das moléculas do polímero e a conseqüente maximização de determinadas propriedades, inclusive na área de polímeros condutores, pois a presença de camadas condutoras entre as partes isolantes da matriz lamelar propicia compostos com condução elétrica, podendo os tornar úteis para o uso em baterias recarregáveis. Também podemos citar nanocompósitos formados pela união de argilominerais com cristais líquidos, que apresentam propriedades de espalhamento de luz que podem ser controlados por campo elétrico ou temperatura.

A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é uma área recente, ainda não existindo uma classificação inequívoca para os diferentes materiais híbridos e respectivos métodos de síntese. Uma das classificações que tem sido aceita baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica/orgânica. Segundo esta classificação distingue-se a classe I para os híbridos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligações de van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações dipolares) e classe II para os que apresentam ligações fortes entre a fase orgânica e inorgânica [53,54], sendo a fronteira entre as duas classes, no entanto tênue, ocorrendo materiais que apresentam características comuns às duas categorias.

A síntese desses compostos é abordada segundo três estratégias principais [69], sendo que em determinadas ocasiões de síntese são utilizados mais do que um método na preparação do mesmo nanocompósito. A intercalação, por exemplo, consiste na inserção de um dos componentes na estrutura do outro e pode ser aplicada de diferentes formas. Na inserção do polímero em espaços vazios da estrutura do sólido inorgânico, considera-se a mistura simples; se os monômeros forem intercalados e posteriormente polimerizados considera-se a polimerização *in situ*. Na síntese de nanocompósitos busca-se uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes. Apesar do método de mistura simples fornecer bons resultados e ser uma forma simples e econômica de preparar materiais híbridos, a tendência é cada vez maior no sentido de preparar nanocompósitos com uma composição e microestrutura controlada. Os processos que envolvem a polimerização *in situ* permitem um controle em escala molecular sobre estes aspectos, tendo por isso vindo a ganhar um papel de destaque nesta área.

O método da mistura simples dos componentes tem sido até agora o mais usado na preparação de compósitos tanto em nível acadêmico e industrial. As lamelas de compostos

inorgânicos com dimensões tipicamente nanométricas são geralmente hidrofílicas, e antes de serem dispersas na matriz polimérica, têm de ser quimicamente modificadas para que se tornem compatíveis com os polímeros em um processo conhecido por funcionalização. Têm sido preparados vários compósitos através deste processo de mistura simples, principalmente com matrizes poliméricas do tipo poli(acetato de vinila) (PVAc), poli(metilmetacrilato) (PMMA), poli(estireno) (PS), poli(propileno) (PP), poli(amida) (PA), poli(éster) ou poli(amidas) do tipo nylon [54] (Figura 1.5).

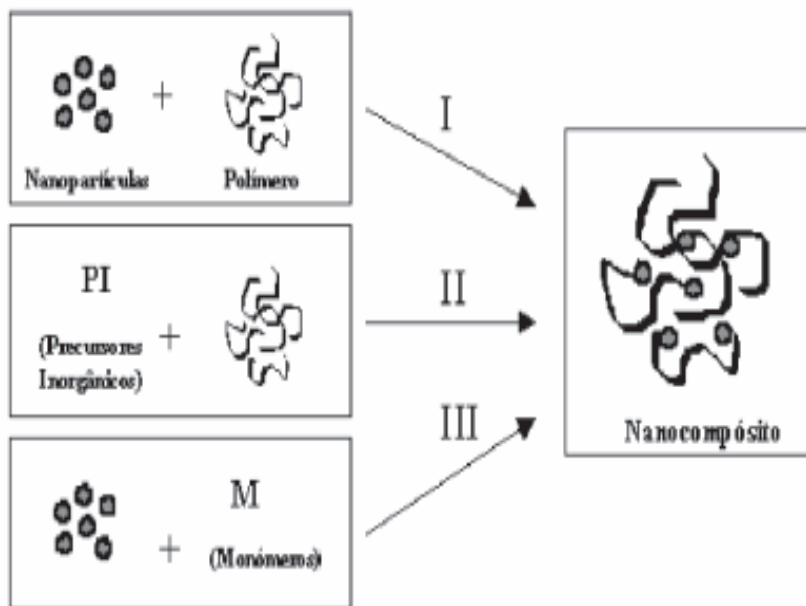


Figura 1.5: Estratégia de síntese de nanocompósitos: (I) mistura simples dos componentes; (II) preparação das nanopartículas *in situ* e (III) polimerização da matriz polimérica *in situ*. (Adaptado da referência [54]).

As fases inorgânicas mais utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos são os argilominerais da classe da montmorilonita, de origem natural, cuja razão de aspecto é bastante elevada. Apresenta boa capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão, fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada. A uniforme dispersão da nanocarga na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional. Os nanocompósitos apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama quando comparados à matriz original e aos compósitos convencionais [54-59].

1.8- Compósitos e nanocompósitos preparados com caulinita.

Segundo definição estabelecida, um nanocompósito pode ser definido como um material compósito no qual a dimensão de pelo menos uma das fases envolvidas é da ordem do nanômetro [52-57]. Os materiais compósitos nada mais são do que materiais híbridos. Como citado anteriormente, nestes compostos híbridos há o envolvimento de duas ou mais fases distintas com um resultado final que não correspondem às somas das propriedades de seus precursores, porém com propriedades singulares deste novo material formado. O método de obtenção de compósitos mais conhecido e utilizado envolve uma matriz polimérica com um composto inorgânico (que pode ser um argilomineral), gerando um novo material que deverá apresentar propriedades químicas e físicas superiores aos materiais primários isolados.

Na Figura 1.6, observa-se o que ocorre quando um argilomineral é disperso em uma matriz polimérica: estrutura de fase separada quando as cadeias poliméricas não intercalam entre as lamelas do argilomineral levando à obtenção de uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional; estrutura intercalada quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as lamelas do argilomineral, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional; e estrutura esfoliada, onde lamelas individuais do argilomineral são completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximizando as interações polímeros-argila ocasionando significativas melhorias nas propriedades mecânicas [59-62].

A caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) por sua vez, é um aluminossilicato lamelar natural do tipo 1:1, que apresenta dois tipos de superfícies, sendo que um lado da lamela é constituído por uma estrutura do tipo gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e outro por estruturas do tipo sílica (SiO_2). A aplicação da caulinita em compósitos poliméricos é rara, porém a mesma é expansível e possui a superfície funcionalizável, fazendo com que sua utilização na formação de compósitos seja mais vantajosa em relação a minerais do grupo das esmectitas, o que certamente irá contribuir para a sua dispersabilidade e interação com o polímero.

Como a superfície da caulinita é constituída por ânions hidroxila e oxigênio, ela possui um caráter hidrofílico e lipofílico (ou hidrofóbico), ou seja em uma mesma lamela podem ocorrer dois tipos de interação, devido as características hidrofílicas e. Assim, a dispersão da caulinita em monômeros ou polímeros não é muito satisfatória, especialmente quando da individualização das partículas da caulinita. A eficiência de um composto derivado da caulinita na formação de um compósito está relacionada ao grau máximo de dispersão de suas partículas na matriz polimérica. Isso somente será possível se os seus microcristais estiverem individualizados e uniformemente distribuídos na matriz, idealmente

na forma de lamelas individuais (após esfoliação). No processo para obter e manter uma boa dispersão, a matriz polimérica deve interagir com a superfície dos microcristais da caulinita, ocorrendo a estabilização da dispersão ou o retardamento da floculação dos microcristais dispersos. A defloculação pode ser obtida por cisalhamento mecânico das misturas iniciais da caulinita mais o polímero [62].

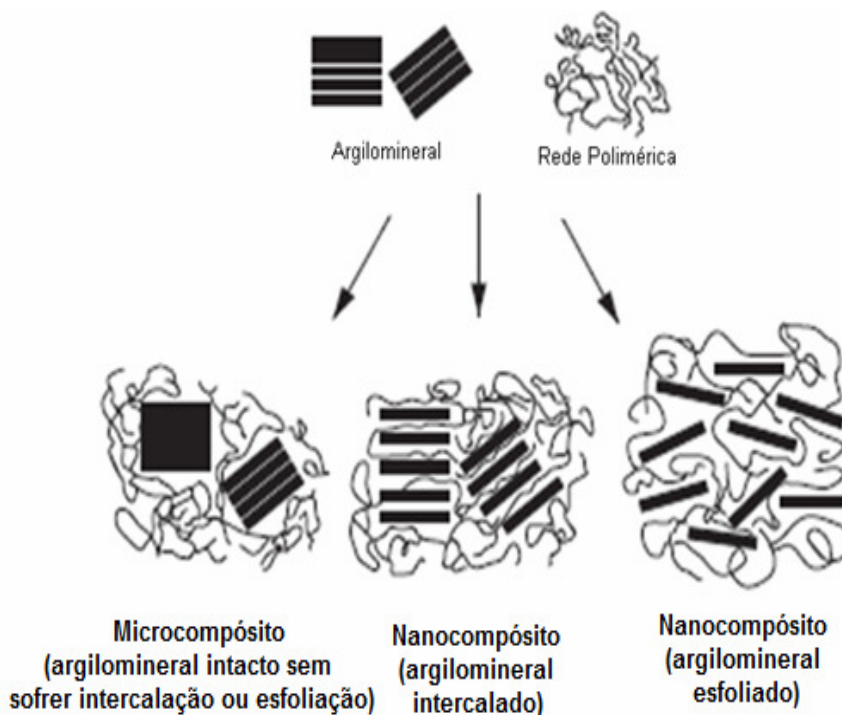


Figura 1.6: Modelos possíveis de preparação de nanocompósitos, derivados de polímero com uma matriz lamelar. Adaptado da referência [52]

Para produção dos compósitos derivados da caulinita, diferentes proporções em porcentagem da caulinita e de seus derivados funcionalizados são adicionadas juntamente com o polímero em uma suspensão aquosa para obtenção dos filmes. O procedimento para obtenção dos compósitos é semelhante ao da preparação dos filmes poliméricos comuns, porém com a adição dos produtos derivados da caulinita. Para adicionar a caulinita e seus derivados funcionalizados aos filmes, é utilizado um potente banho de ultra-som, facilitando a dispersão do material em meio aquoso, potencializando a interação da caulinita e seus derivados com o polímero. Os filmes dos compósitos são obtidos por evaporação de soluções aquosas contendo o PVA e as partículas dispersas da caulinita original e funcionalizada [63].

Em compósitos e nanocompósitos reforçados com argilominerais, entre eles a caulinita e seus derivados funcionalizados, observa um comportamento similar para o

aumento da dureza e do módulo de elasticidade dos materiais perante a adição da carga organo-mineral. A adição de baixas concentrações induz a um elevado aumento de algumas propriedades mecânicas (dureza, modelo de elasticidade e tenacidade, por exemplo), quando comparado com o polímero puro. O aumento da porcentagem do argilomineral a partir de uma determinada concentração não influi diretamente na maximização das propriedades e a partir de um determinado ponto, as propriedades mecânicas são diminuídas, devido à grande concentração de argilomineral presente no compósito. Observa-se também que amostras com caulinitas funcionalizadas fornecem resultados ainda melhores do que os apresentados pelos compósitos preparados com caulinita original, fato este que pode ser explicado devido à maior interação entre as fases e dispersão do material na matriz polimérica. Este fenômeno da variação da dureza em virtude da adição das cargas organo-minerais pode ser explicado devido à grande interação existente entre a matriz polimérica e o composto derivado da caulinita, o qual propicia um enrijecimento das ligações químicas das cadeias poliméricas tornando o material mais resistente a deformação plástica [63].

A haloisita é uma variedade polimórfica hidratada da caulinita e possui estequiometria $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, possuindo uma importante diferença estrutural em relação à caulinita por possuir forma de tubos com espaçamento basal de 10,1 Å. Nanotubos de caulinita podem ser preparados a partir de um processo contínuo de intercalação até que o espaçamento basal da caulinita seja tão grande que possa ocorrer a formação de rolos de caulinita semelhantes à estrutura apresentada pela haloisita. Compósitos e nanocompósitos preparados com haloisita possuem resultados surpreendentes semelhantes aos apresentados nos materiais preparados com nanotubos de carbono, com a vantagem econômica da caulinita de ser um argilomineral com grandes reservas no Brasil em comparação aos nanotubos que possuem preços na casa de um milhão de dólares o quilograma [64].

1.9 – Poli (álcool vinílico) (PVA).

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero sintético produzido pela reação de polimerização do acetato de vinila seguido de hidrólise. O grau de hidrólise fornece a quantidade do poli (acetato de vinila) convertido em poli (álcool vinílico), que pode ser baixa de 70% ou alta até 100% (Figura 1.7). Dependendo do grau de hidrólise várias propriedades podem ser modificadas no PVA, como solubilidade, solvatação, viscosidade, flexibilidade, entre outras. O PVA é a resina sintética, solúvel em água, produzida em maior volume no mundo. Foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli

(acetato de vinila), que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje. Em 1961, Staudinger estudou a transformação reversível entre o poli (álcool vinílico) e o poli (acetato de vinila) (PVAc) por meio das reações de esterificação e saponificação [65].

As propriedades básicas do PVA dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. Por suas excelentes propriedades, o PVA tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. Este polímero é um excelente adesivo, quando utilizado em tintas, pois ajuda na fixação do produto, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência a passagem de oxigênio é uma das maiores entre os polímeros conhecidos, por isso a produção de um nanocompósito com matriz polimérica de PVA pode ser de grande interesse para a indústria de filmes e embalagens, pois as propriedades de resistência e barreira a gases estariam maximizadas. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas. O PVA tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para filmes. Estudos de obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas.

Muitos polímeros servem para a produção de tintas, vernizes, etc, quando em menor grau de polimerização, como é o caso do poli (acetato de vinila).

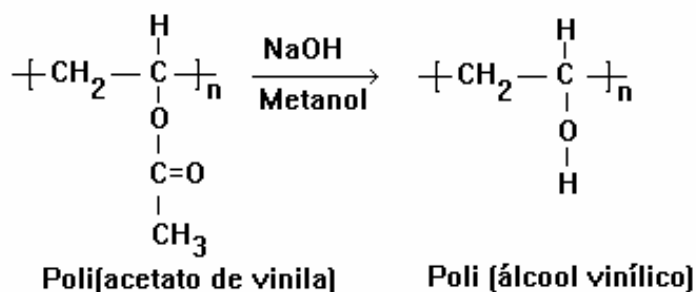


Figura 1.7: Reação de formação do PVA a partir do PVAc.

1.10 – Propriedades mecânicas.

As propriedades mecânicas compreendem a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. Essas características dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam dependências tensão-deformação que, todavia são insuficientes para descrever os materiais poliméricos, também a nível molecular. Assim, as características dos polímeros, que se refletem nas suas propriedades mecânicas, podem ser quantificadas através de métodos cujo empirismo é contraposto pelo

rigor das condições estabelecidas nas normas técnicas. As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, como relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante e histerese. Essas relaxações dependem muito da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, que são maiores em elastômeros, bem como da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais se influenciam mutuamente de modo substancial.

1.10.1- Dureza.

É uma propriedade mecânica importante utilizada na especificação de materiais. Não possui uma definição absoluta, entretanto, é citada como sendo uma medida da resistência do material à deformação plástica [65,66]. Tradicionalmente, a dureza do material é obtida fazendo uma penetração a uma determinada carga. Quando da remoção da força aplicada, após um curto período de tempo, a superfície da amostra é analisada através de microscópio ótico para determinar a área da impressão residual plástica. A dureza é então definida como a razão entre a carga máxima de penetração e a área medida. Existem vários tipos de penetradores, sendo dos muitos usados o penetrador Vickers. O penetrador possui ponta de diamante e tem forma geométrica piramidal de base quadrada e possui quatro faces, sendo que um ângulo de 136° é formado entre as faces opostas do penetrador. A forma da impressão é um losango regular e através da média do comprimento das suas diagonais é obtido o valor da Dureza Vickers, HV [67,68]. Em nanoindentação, o penetrador mais usado na determinação das propriedades elásticas e plásticas é o Berkovich. A dureza é definida como a pressão média que o material suporta sob carregamento, sendo calculada da seguinte expressão (Equação 1.2):

$$H = P_{\max} / A \quad (\text{Equação [1.2]})$$

onde, A é a área projetada do contato.

1.10.2 - Módulo de Young ou módulo elástico.

Os valores de módulos elásticos do substrato e dos filmes foram obtidos das curvas geradas num experimento de indentação usando um nanoindentador. A idéia básica é que, mesmo para materiais que exibem deformação plástica durante o carregamento, o início do descarregamento é elástico. O módulo elástico reduzido do espécime pode ser determinado a partir da inclinação da curva de descarregamento. Baseado em trabalhos de Sneddon [66-68], foi derivada uma equação (Equação 1.3) para o módulo elástico reduzido, Er.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S_{\max}}{\sqrt{A}} \quad (\text{Equação [1.3]})$$

onde β é uma constante que depende da geometria do penetrador, $S_{\max} = (dP/dh)$ é a rigidez obtida experimentalmente da parte superior da curva de descarregamento, A é a área de contato projetada, P é a carga, E_r é o módulo elástico reduzido, o qual inclui os efeitos de penetradores não rígidos, isto está relacionado com o módulo elástico do espécime e do penetrador através da seguinte equação (Equação 1.4) [66-70]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (\text{Equação [1.4]})$$

onde E_i e ν_i são o módulo elástico e a razão de Poisson do material do indentador e E e ν são o módulo elástico e a razão de Poisson do material penetrado.

O módulo de elasticidade depende principalmente da composição, estrutura e natureza das ligações químicas entre os elementos do material. Tratamentos térmicos, conformações mecânicas e adições de agentes dopantes resultam em variações no valor do módulo de elasticidade do material [86]. O valor do módulo de elasticidade pode ser obtido por diferentes tipos de testes tais como ultrassom, penetração, curvatura, etc [70,71].

2 – OBJETIVOS E MOTIVAÇÕES.

O Brasil é atualmente o segundo maior produtor mundial de caulinita, com reservas ainda quase intocadas na região da bacia Amazônica. Partindo destes dados e das inúmeras possibilidades de utilização da caulinita no meio científico e industrial é fácil de entender que as pesquisas com este tipo de composto cresçam cada vez mais em toda sociedade científica brasileira e mundial.

Levando em conta também, a sempre crescente preocupação com o meio ambiente e a possibilidade de resultados promissores de um produto que misture polímeros orgânicos com compostos de intercalação da caulinita, podemos estar participando do projeto de um novo produto que maximize as propriedades mecânicas de um polímero e que ao mesmo tempo não agrida o meio ambiente. Por isso um estudo inicial com um polímero como o PVA é de fundamental importância para que depois possamos realizar os mesmos ensaios com polímeros biodegradáveis.

O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de diferentes derivados funcionalizados da caulinita e utilização desses materiais como cargas em polímeros (PVA). As reações empregadas funcionalizaram as lamelas da caulinita com diferentes compostos, a fim de aplicar estas nanoestruturas modificadas quimicamente, em diferentes métodos e concentrações, na síntese de compósitos derivados de polímeros orgânicos comuns. As moléculas ligadas quimicamente à superfície do polímero irão se ligar à matriz polimérica, estabelecendo novas interações químicas que virão a potencializar as propriedades mecânicas do polímero estudado na formação de novos nanocompósitos, em virtude das interações maximizadas entre as fases orgânicas e minerais.

Paralelamente às tentativas de síntese e caracterização dos compostos, sempre esteve presente a busca por novos caminhos e novas possibilidades para esses e outros compostos derivados da matriz da caulinita, uma vez que as aplicações dos compostos derivados da caulinita ainda são muito restritas. Portanto, qualquer evolução neste cenário já seria um grande passo.

Podemos dividir o objetivo principal deste trabalho em:

- Pré-expansão da estrutura da caulinita com DMSO, um agente intercalante primário.
- Reações de esterificação, com dióis, propiciando a interação com as hidroxilas interlamelares da caulinita formando ligações covalentes entre as fases mineral e orgânica.
- Avaliação da metodologia e solventes adequados que serão utilizados para realização das reações inorgânica/orgânica a fim de obter os compostos funcionalizados.
- Dispersão dos compostos funcionalizados no PVA preparação dos filmes dos compósitos.
- Caracterização das propriedades mecânicas dos filmes dos compósitos.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1 - Preparações das amostras.

Para a obtenção dos compósitos (ou nanocompósitos) derivados da caulinita o trabalho teve que ser dividido em séries, uma vez que houve a necessidade de se preparar primeiramente materiais precursores para as reações de funcionalização. A partir das amostras funcionalizadas foi possível preparar os compósitos.

Durante todos os trabalhos de síntese foi utilizada uma amostra de caulinita, minerada no depósito de Rio Capim na bacia Amazônica. A amostra foi recebida como um pó branco-amarelado de alto índice de cristalinidade, estando contaminada com pequenas concentrações de titânio e ferro estruturais, sendo que nenhum contaminante cristalino foi detectado por difração de raios-X de pó (XRPD). Antes do uso, a caulinita foi peneirada em peneira de 250 mesh e lavada com água.

3.1.1 - Preparação do composto de intercalação precursor Caulinita/dimetilsulfóxido.

A parte experimental consistiu em utilizar um agente intercalante primário que possibilitou a expansão lamelar inicial da caulinita para reações posteriores. O composto de intercalação caulinita com dimetilsulfóxido (DMSO), foi obtido seguindo uma metodologia muito comum de preparação deste tipo de composto de intercalação, com algumas pequenas modificações [27]. Uma amostra de 9,0 g de caulinita foi misturada com 60 mL de DMSO (Merck, PA) com 5,5 mL de água bidestilada em um frasco fechado. Em seguida a mistura foi colocada sob um banho de ultra-som aquecido a 60 °C, durante uma hora. O material obtido foi deixado em estufa sob temperatura de 60 °C durante cerca de dois meses, sendo agitado constantemente de maneira mecânica, a fim de propiciar a formação do composto de intercalação esperado entre a caulinita e o DMSO com água. A figura 3.1 mostra a estrutura molecular do DMSO.

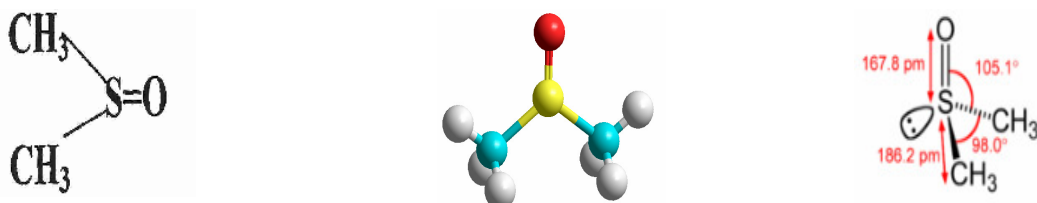


Figura 3.1: Molécula de dimetilsulfóxido (DMSO).

A mistura obtida após o tempo na estufa foi centrifugada a 4500 rpm, buscando a separação das fases por decantação, a fase com a caulinita foi seca em estufa a uma

temperatura de 40° C durante um período de cinco dias, encontrando-se pronta para uso posterior. Este material, após caracterizações, foi denominado **K-DMSO**.

3.1.2 - Síntese dos compostos funcionalizados.

Após a pré-expansão das lamelas da caulinita com o agente intercalante primário (DMSO), a caulinita pôde ser reagida com diferentes polióis. As reações para funcionalização da caulinita foram realizadas sob refluxo e atmosfera inerte, propiciando reações de esterificação onde os grupamentos alcoóis dos dióis reagem com as hidroxilas interlamelares superficiais da caulinita formando ligações covalentes entre as fases minerais e orgânicas.

3.1.2.1 - Síntese do composto Caulinita/Etilenoglicol.

Na reação de obtenção do composto caulinita funcionalizada com Etilenogilcol (EG), foram utilizados 3,0 g do composto obtido na reação da caulinita com DMSO e misturado com 50 mL de etilenoglicol (Merck, PA) em balão de fundo redondo de 100 mL. A reação foi deixada sob refluxo e atmosfera de N₂, durante quarenta e oito horas a uma temperatura de 200 °C. O produto obtido foi centrifugado a 4500 rpm por inúmeras vezes. A lavagem do material foi realizada adicionando água bidestilada a amostra antes de esta ser levada a centrífuga. Após a centrifugação a amostra contendo caulinita foi seca em estufa a uma temperatura de 40 °C durante um período de cinco dias. Este material, após caracterizações, foi denominado **K-EG**. A Figura 3.2 mostra a estrutura molecular do EG.

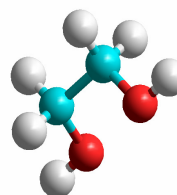


Figura 3.2: Molécula de etilenoglicol (EG).

3.1.2.2 - Síntese do composto Caulinita/Glicerol.

Na reação de obtenção do composto caulinita funcionalizada com Glicerol (GLI), foram utilizados 3,0 g do composto obtido da reação da caulinita com DMSO e misturado com 50 mL de Glicerol (Merck, PA) em balão volumétrico de 100 mL. A reação foi deixada sob refluxo e atmosfera de N₂, durante quarenta e oito horas a uma temperatura de 300 °C, uma vez que o ponto de ebulição do glicerol é superior ao do etilenoglicol. A lavagem do material foi realizada adicionando água bidestilada a amostra antes de esta ser levada a

centrífuga. O produto obtido foi centrifugado a 4500 rpm por inúmeras vezes. O material retirado, contendo caulinita, foi deixado em estufa a uma temperatura de 60 °C durante um período de cinco dias. Este material, após sofrer as devidas caracterizações, foi denominado **K-GLIC**. A Figura 3.3 mostra a estrutura molecular do glicerol.



Figura 3.3: Molécula de glicerol (GLIC).

3.1.2.3 - Síntese do composto Caulinita/1,2-propanodiol.

Na reação de obtenção do composto caulinita funcionalizada com 1,2 Propanodiol (12PROP), foram utilizados 3,0 g do composto obtido da reação da caulinita com DMSO e misturado com 50 mL de 1,2 Propanodiol (Eastman Organic Chemicals, PA) em balão volumétrico de 100 mL. A reação foi deixada sob refluxo e atmosfera de N₂ durante quarenta e oito horas a uma temperatura de 230 °C. O produto obtido após o refluxo foi centrifugado a 4500 rpm por inúmeras vezes, sendo seguida por sucessivas lavagens com água bidestilada antes de ser centrifugada novamente. Após a separação das fases a amostra contendo caulinita foi seca em estufa a uma temperatura de 40 °C durante um período de cinco dias. Este material, após sofrer as devidas caracterizações, foi denominado **K-12PROP**. A Figura 3.4 mostra a estrutura molecular do 1,2-propanodiol.



Figura 3.4: Molécula de 1,2-Propanodiol (12PROP).

3.1.3 - Síntese de compostos de intercalação com grande espaçamento basal

Com a intenção de obter um maior espaçamento basal entre as lamelas da caulinita, com a finalidade de se conseguir nanotubos artificiais de caulinita, semelhantes a amostra natural (haloisita) o que pode maximizar a possibilidade da formação do compósito em

futuras reações com o polímero, os derivados funcionalizados da caulinita foram reagidos com hexilamina.

3.1.3.1 - Síntese do composto Caulinita/Hexilamina.

O composto caulinita com Hexilamina (HEXIL) foi preparado a partir de dois compostos previamente funcionalizados, K-EG e K-GLIC, seguindo o mesmo procedimento para ambas as amostras. Foram adicionados 0,3 g de cada composto funcionalizado e reagido com 10 mL de hexilamina (Aldrich, PA) em diferentes balões volumétricos de 50 mL a temperatura ambiente, durante quarenta e oito horas. O composto obtido foi centrifugado a 4500 rpm. Após a centrifugação as amostras contendo caulinita foram secas em temperatura ambiente. Os materiais, após caracterizações, foram denominados **K-EG-HEXIL** para o composto derivado da K-EG e **K-GLIC-HEXIL** para o composto derivado da K-GLIC.

3.1.4 - Preparação dos compósitos derivados da caulinita.

O polímero utilizado para síntese dos compósitos foi o PVA (M = 72000g/mol; Merck). Filmes dos materiais foram obtidos por evaporação de soluções aquosas contendo o PVA e as partículas dispersas em placas de Petri de alumínio, a fim de facilitar a sua remoção sem que os materiais obtidos fossem danificados em sua retirada. A Figura 3.5 mostra o monômero do PVA.

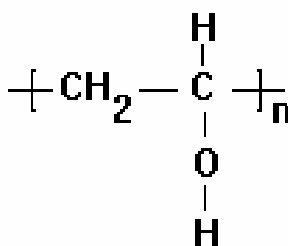


Figura 3.5: Monômero do PVA.

3.1.4.1 – Preparação dos filmes de PVA.

Estes filmes foram preparados a partir da dissolução de 0,3 g de PVA em 15 mL de água bidestilada em copo de béquer de 50 mL e deixada sob aquecimento de 60 °C durante cerca de uma hora. O conteúdo do copo de béquer foi colocado em uma placa de Petri de alumínio e deixado em estufa a vácuo, sob temperatura de 60 °C e pressão de 400 mmHg, durante 24 h.

3.1.4.2 - Síntese dos compósitos.

Para produção dos compósitos diferentes proporções em porcentagem da caulinita e das caulinitas funcionalizadas foram colocadas para obtenção dos filmes de PVA. O procedimento para obtenção dos compósitos é semelhante ao da preparação dos filmes de PVA, porém com a adição dos produtos derivados da caulinita. Para adicionar a caulinita e seus derivados funcionalizados aos filmes de PVA, foi utilizado um potente banho de ultra-som com a sonda diretamente em contato com a dispersão contendo caulinita durante trinta minutos com intervalo de 5 minutos para o segundo banho para que ocorresse o resfriamento da amostra. Esta exposição ao ultra-som facilita a dispersão do material em meio aquoso, potencializando a interação da caulinita e seus derivados com o polímero. Os filmes dos compósitos foram obtidos por evaporação de soluções aquosas contendo o PVA e as partículas dispersas de caulinita natural e funcionalizadas. A espessura média dos filmes produzidos é da faixa de 0,08mm até 0,11mm, sendo que nem sempre os filmes produzidos apresentavam uma espessura uniforme. Porém quando da preparação das amostras para as medidas mecânicas, a parte do filme com menor diferença de espessura era escolhida para preparação do corpo de prova.

3.2 – Métodos de caracterização.

As reações pesquisadas neste trabalho possuem uma característica básica em comum: a intercalação de moléculas na matriz da caulinita, causando uma variação no seu espaçamento basal. Este fato já torna a técnica de análise por difratometria de raios-X essencial para o entendimento do processo, por isso esta sempre foi a primeira técnica de caracterização empregada. Dependendo dos resultados encontrados é que se faz necessária a análise do material por outra técnica de caracterização a fim de explicar uma reação bem sucedida.

3.2.1 - Difratometria de Raios-X: Método do Pó [69].

A técnica analítica de difração de raios-X de pó consiste em submeter uma amostra, supostamente microcristalina, a um feixe de radiação monocromática de comprimento da ordem de 0,1 nm, e detectar os ângulos no qual a amostra poderá difratar tal feixe. Sabendo-se estes ângulos é possível, de acordo com a Lei de Bragg, que fornece as distâncias interplanares e com as respectivas indexações, encontrar as dimensões da cela unitária do cristal sob análise.

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, localizado no departamento de Química na Universidade Federal do Paraná (UFPR) XRD-

6000, com radiação CuK_α ($\lambda=0,15418$ nm), operando a 40 kV e 30 mA. Todas as análises foram processadas com uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ de 3 a 60 em 2θ (graus).

As amostras analisadas por difração de raios-X (XRPD) foram preparadas na forma de filmes orientados formados pela deposição de uma suspensão aquosa dos materiais lamelares sobre um porta-amostras de vidro plano, e posterior secagem à temperatura ambiente, sob vácuo. Esta técnica permite a avaliação dos espaçamentos interplanares basais da amostra pelos difratogramas de raios-X, possibilitando a verificação de eventuais mudanças nestes espaçamentos, assim como o acompanhamento de eventuais reações ou tratamentos que possam afetar a distância entre dois planos cristalinos iguais.

O índice aparente de intercalação (II) foi determinado utilizando-se a técnica mais aceita e empregada quando da análise de argilominerais e demais materiais lamelares, assim como seus derivados. Esta técnica baseia-se na razão da intensidade da primeira reflexão basal do composto intercalado (I_{n_1}) pela soma da intensidade com a intensidade da primeira reflexão basal da matriz não intercalada restante (K_1), multiplicando – se por 100, ou seja (Equação 1.5):

$$II = (I_{n_1} / I_{n_1} + K_1) \times 100 \quad (\text{Equação [1.5]})$$

Este método, apesar de bastante simples, apresenta algumas incorreções, pois assume uma linearidade de resposta da quantidade de material com a intensidade do pico.

3.2.2 - Análise térmica [70,71].

Entende-se como análise térmica o conjunto de técnicas relacionadas à variação de uma propriedade física, em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura pré-estabelecido e controlado. As medidas são geralmente contínuas e lineares com o tempo. Os resultados são curvas específicas para cada substância e condição de análise, em função da temperatura, sendo que as características das curvas, picos e descontinuidades são chamadas de eventos térmicos da amostra.

Muitos fenômenos podem ser estudados em uma amostra sólida por técnicas de análise térmica, como desidratação, fragmentação, reações com a atmosfera circundante, pirólise, combustão, decomposição, oxidação, volatilização, sublimação, fusão, transição de fase estrutural, entre outros, fazendo com que este tipo de técnica ocupe um papel fundamental na caracterização dos compostos relatados neste trabalho.

As técnicas de análise térmica fornecem dados importantes como à quantidade de umidade presente na amostra, quantidade de matéria orgânica intercalada, estequiometria

do composto, pureza da matriz original, presença do material não intercalado no produto e alterações no comportamento térmico da matriz.

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Para a realização desta análise, alguns miligramas da amostra são colocados em um cadinho (normalmente de alumina ou Pt), acoplado à uma microbalança de alta precisão. A parte do sistema que contém o cadinho e seu suporte situa-se dentro de um forno com alta capacidade de controle de temperatura. A amostra é aquecida a uma velocidade constante, gerando uma variação de peso que é registrada pelo equipamento, sendo que esta análise pode ser sob fluxo de gás ou não. A velocidade de aquecimento e o gás utilizado devem ser especificados sempre, já que diferentes comportamentos podem ser observados com a variação das condições de análise. Nestes equipamentos, as técnicas DTA/DSC e TG são aplicadas ao mesmo tempo sobre a amostra. Deste modo, é possível se obter simultaneamente dados de variação de massa, de temperatura e de entalpia e/ou calor específico da amostra em um único experimento.

As análises térmicas foram realizadas no LAMIR, Laboratório de análise de minerais e rochas, localizado no Centro Politécnico da UFPR. As medidas de análise térmica foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo TG/s-DTA 851 E, em cadinhos de platina com fluxo de oxigênio de 50 mL/min e taxa de aquecimento 10 °C/min.

3.2.3 - Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho [72,73].

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro Bio-Rad FTS 3500GX. As análises foram realizadas no modo de transmissão na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 16 varreduras. Estas análises foram realizadas no departamento de Química da UFPR.

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a presença de grupamentos funcionais em uma amostra. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração

específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Se a molécula receber luz com exatamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas as determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração.

A técnica analítica de espectroscopia de absorção no infravermelho fornece dados valiosos na pesquisa de intercalação em materiais lamelares, pois a maioria das moléculas intercaladas encontra-se interagindo de alguma maneira com os grupamentos hidroxila da superfície da Gibbsita. Estas interações podem alterar tanto a faixa de energia em que as bandas se encontram, quanto a intensidade destas absorções. Bandas provenientes das moléculas intercaladas são de fundamental importância, por demonstrarem se houve alguma alteração conformacional após seu alojamento na matriz.

As amostras líquidas podem ser prensadas entre duas placas de um sal de alta pureza (como o cloreto de sódio). Essas placas têm de ser transparente à luz infravermelha e, dessa forma, não introduzirem nenhuma linha no espectro da amostra. Essas placas obviamente são bem solúveis em água, então a amostra, os reagentes de lavagem e o meio precisam ser anídros. As amostras sólidas normalmente são preparadas misturando-se uma certa quantidade da amostra com um sal altamente purificado (geralmente brometo de potássio). Essa mistura é triturada e prensada a fim de se formar uma pastilha pela qual a luz pode passar. Essa pastilha precisa ser prensada a altas pressões a fim de garantir de que ela seja translúcida, mas isso não pode ser alcançado sem um equipamento apropriado (como uma prensa hidráulica). Da mesma forma que o cloreto de sódio, o brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, então as únicas linhas espectrais a aparecer virão do analito.

3.2.4 Espectrometria de NMR do carbono 13 [74].

Embora o ^{13}C corresponda a apenas 1,1% do carbono natural, o fato do núcleo desse isótopo do carbono provocar um sinal de NMR tem grande importância para a análise de compostos orgânicos. O principal isótopo do carbono, o ^{12}C , com abundância natural de cerca de 89,9% não tem spin magnético, e por isso não gera sinais de NMR. De certa maneira, os espectros de NMR ^{13}C são, usualmente, menos complicados que os espectros de NMR ^1H e mais fáceis de interpretar. Devido ao fato de o ^{13}C existir naturalmente em

porcentagem tão baixa, os sinais de NMR gerados pelos seus núcleos não poderiam ser visualizados no espectro.

A técnica utilizada nos aparelhos de NMR ^{13}C consiste em irradiar um pulso curto e potente de radiofrequência, que excita todos os núcleos de ^{13}C existentes na amostra. Os dados são digitalizados automaticamente e guardados em computador e uma série de pulsos repetidos, que acumula os pulsos, construindo os sinais. As amostras de caulinita funcionalizada foram enviadas para a responsável técnica do Laboratório de NMR ^{13}C da Universidade Estadual de Maringá (UEM) onde foram realizadas tais análises.

Ao contrário do espectro de NMR ^1H , que necessita apenas algumas miligramas de amostra, na NMR de ^{13}C é preciso de 10 a 200 mg em 0,4 ml de solvente deuterado. Essa grande diferença é necessária para compensar a baixa porcentagem de ^{13}C , e permitir o acúmulo de sinais. Além disso, enquanto no espectro de NMR ^1H a faixa de absorção magnética dos prótons varia de 0 a 14 ppm, no espectro de NMR ^{13}C a faixa varia de 0 a 240 ppm.

Os espectros de CPMAS-NMR ^{13}C foram coletados em um equipamento Bruker AVANCE 400 operado 9,4 T e RMN-Varian, mod. Gemini multinuclear 300 MHz.

3.2.5 Técnica de nanoindentação [75].

O ensaio de penetração em escala nanométrica, ou nanoindentação, é uma técnica utilizada para medir propriedades mecânicas de filmes finos, propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas e de revestimentos.

A nanoindentação é uma técnica muito versátil, pois pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas em escala de força ou de profundidades muito pequena. É uma ferramenta muito útil para medir propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas, filmes finos ou revestimentos. A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração, a qual é feita em escala nanométrica. Os dados produzidos são colocados num diagrama força-deslocamento, o qual descreve uma curva denominada carga-descarga. Essas curvas fornecem as informações sobre um determinado ensaio servindo para caracterizar as amostras.

Como ilustrado na Figura 3.6, uma superfície de um material é penetrada com uma ponta carregada com uma determinada força, com o indentador dirigido para dentro do material resultando numa profundidade de penetração. Nessa profundidade ocorrem deformações elásticas e plásticas. Após a retirada total da carga aplicada a deformação

elástica é recuperada, enquanto que ainda permanece no material a deformação residual devido ao penetrador utilizado durante o teste de indentação.

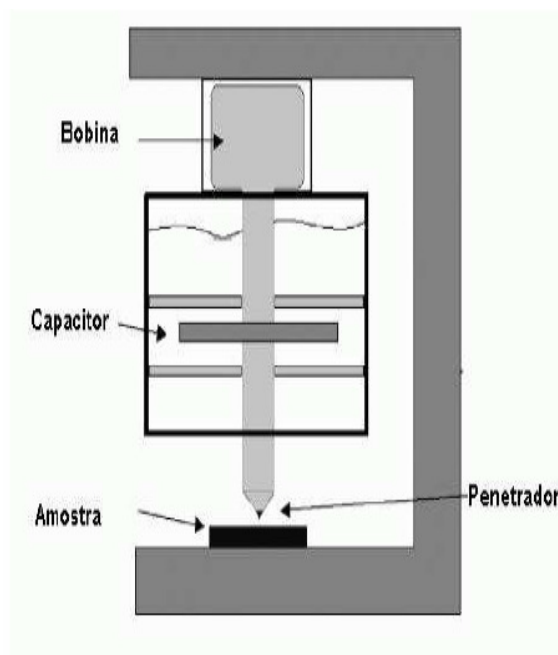


Figura 3.6: Desenho esquemático do nanoindentador.

De forma semelhante a dos ensaios mecânicos convencionais, a nanoindentação fornece as propriedades mecânicas mediante medidas de força, deslocamento e de tempo. Os dados de carga-deslocamento obtidos são bem similares aos dos ensaios de compressão, assim como, apresentam o mesmo tipo de informação que estes fornecem. A maior diferença reside na geometria do contato entre o sistema de carga e a amostra. No ensaio de compressão de uma amostra cilíndrica, por exemplo, a área de contato é considerada constante durante todo o teste, e durante a aplicação da carga, observa-se, inicialmente, uma fase de deformação elástica e posteriormente a fase de deformação plástica. Durante o descarregamento as deformações elásticas são recuperadas.

O equipamento utilizado para as medidas das propriedades mecânicas com precisão nanométrica é denominado nanoindentador. O penetrador está localizado no final de um sistema vertical suspenso por molas, ligado a uma bobina eletromagnética a qual faz o controle da força a ser aplicada no penetrador durante o procedimento de nanoindentação. O deslocamento sofrido pelo penetrador durante este processo é monitorado por um sistema de capacitores. A força aplicada pela bobina eletromagnética pode variar de $0,1\mu\text{N}$ até 500 mN . A resolução dos valores obtidos para o deslocamento do penetrador é de $1,0\text{nm}$. O penetrador geralmente utilizado é o Berkovich, de base piramidal com três lados

com uma função de área em função da penetração semelhante a do penetrador Vickers. As análises de nanoindentação foram realizadas no Laboratório de Nanoindentação do Departamento de Física da UFPR.

O comportamento no ensaio de nanoindentação é intrinsecamente diferente porque a área de contato varia continuamente quando o penetrador é introduzido ou retirado da amostra, complicando, assim, a análise dos resultados, mas trazendo a possibilidade de se obter outras informações. Estes problemas poderiam ser solucionados com a utilização de um penetrador com uma geometria de ponta plana, mas estes penetradores são raramente utilizados na prática por duas razões:

- Para alcançar um alto grau de resolução espacial é desejável que a área de contato seja tão pequena quanto possível, e isto se consegue utilizando-se de penetradores pontiagudos.

- Difícil assegurar que o contato entre um penetrador com extremidade plana e a amostra seja uniforme, isto é, devido a rugosidade e ao desalinhamento do penetrador, o contato entre a amostra e o penetrador não pode ocorrer uniformemente.

Por estas razões o penetrador mais freqüentemente utilizado nos ensaios de nanoindentação é o de ponta de diamante do tipo Berkovich que possui a geometria de uma pirâmide regular de base triangular, onde cada lado faz um ângulo de $65,3^\circ$ com a normal à base, de tal forma que tem a mesma relação profundidade-área apresentada pelo tipo Vickers. O penetrador Berkovich é preferido em relação ao Vickers pela dificuldade de se conseguir na fabricação fazer com que os quatro lados da ponta Vickers terminarem num único ponto.

As grandezas mecânicas, módulo elástico e dureza dos filmes produzidos foram obtidas em função da profundidade de penetração, diretamente através de experimentos de indentação. O equipamento utilizado nos testes foi um Nano Indenter XP da MTS com capacidade máxima de carga de 400 mN, utilizando a técnica da nanoindentação seguindo o método de tratamento dos dados método descrito por Oliver e Pharr [76]. Segundo Oliver e Pharr, com o nanoindentador, tomando-se os devidos cuidados em minimizar efeitos prejudiciais como flutuações térmicas, pode-se aplicar uma carga constante na amostra e medir a variação da profundidade com o tempo e obter curvas semelhantes às obtidas com técnicas tradicionais. Nesta análise é necessário definir os parâmetros equivalentes à tensão,(s), velocidade de fluência (de / dt) do método convencional. A hipótese usual é que

a velocidade de fluência é proporcional à $(dh/dt)/h$, onde dh/dt é a taxa de deslocamento do penetrador, e tensão de endentação é proporcional à dureza, $H = P/A$.

Com o avanço nos estudos das propriedades mecânicas, a tecnologia utilizada para a determinação das suas propriedades foi sendo aprimorada, sendo possível a realização de ensaios de penetração em materiais na escala nanométrica. A escolha do ensaio a ser utilizado na determinação dos valores da dureza dependerá das dimensões e da composição do material a ser estudado. O que diferencia um tipo de ensaio do outro é o valor da carga aplicada e a maneira como será obtido o valor da área de impressão, A , que depende da geometria do penetrador e da perspectiva podendo ser projetada ou de contato durante a penetração. A área projetada é a vista superior da impressão e a de contato é a área interna do material em contato com o penetrador [77].

3.2.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA) [78,79].

A análise dinâmica mecânica, ou simplesmente DMA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa. Esta técnica tem como um dos principais objetivos o de relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares.

As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas a partir de uma solicitação, na forma de uma deformação ou na aplicação de uma tensão, com o monitoramento da resposta do material, expressa como tensão ou como deformação, respectivamente. Ensaios mecânicos são classificados como estáticos, uma vez que se aplica ao material uma tensão ou deformação constante, ou a taxas constantes. Estes experimentos são destrutivos, já que uma de suas finalidades é a determinação de propriedades limite do material.

A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura.

O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material será governado por sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e de solicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso. Para um sólido perfeitamente elástico ou Hookiano a deformação é proporcional à tensão aplicada e vice-versa, segundo a lei de Hooke. Um material viscoso

ideal obedece à lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através de uma característica intrínseca que é a viscosidade. Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo denominados viscoelásticos. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento.

As análises de DMA foram realizadas em um analisador dinâmico-mecânico módulo e tração, localizado no LACTEC, fabricante Netzsch, modelo 242, seguindo a norma ASTM D5026-01 – *Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Tension*, 2001. As condições do ensaio foram as seguintes: frequência de 50 Hz, faixa de temperatura de -100 °C até 150 °C, taxa de aquecimento de 3 °C/min e atmosfera de forno com fluxo de nitrogênio de 50ml/min. Os filmes poliméricos foram produzidos de maneira já descrita, porém com uma adaptação de corte para utilização no aparelho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1 - Reação de intercalação do DMSO na estrutura da caulinita.

O produto obtido derivado da reação da caulinita com DMSO é um pó amarelo que foi inicialmente caracterizado por difração de raios-X de pó (XRPD), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise térmica (TG/DTA). A Figura 4.1 mostra os difratogramas de raios-X ao decorrer de cerca de cem dias, que foi o tempo necessário para que o processo de intercalação, entre as lamelas da caulinita, fosse superior a 90%, segundo método do índice aparente de intercalação, que relaciona a intensidade dos picos do composto de intercalação e a amostra de caulinita original, conforme Equação 1.5. Uma tentativa de explicação para a não totalidade da obtenção do composto de intercalação baseia-se na presença de pequenas quantidades de SiO_2 amorfo nas bordas de alguns cristaltos da matriz. Estas pequenas quantidades de SiO_2 estariam dificultando, ou até mesmo impedindo que lamelas adjacentes da caulinita possam se distanciar, para a entrada das moléculas dos intercalantes. Em se tratando de uma sílica amorfa, esta não seria detectada nos difratogramas de raios-X e sua presença em quantidades muito pequenas não chega a afetar os resultados da análise química da matriz.

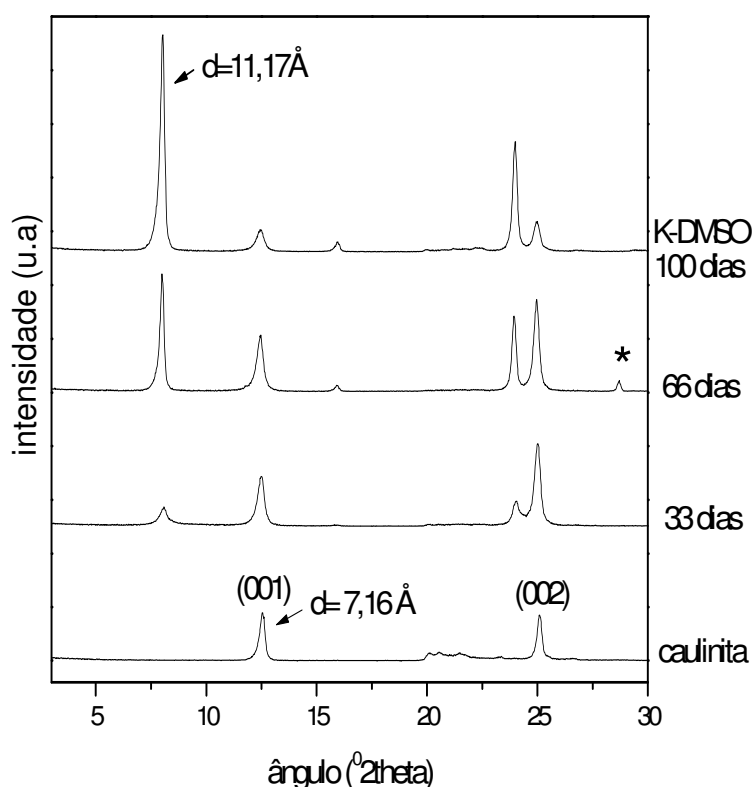


Figura 4.1: Difratogramas de raios-X da caulinita original e acompanhamento do processo de intercalação com o DMSO. *= Si como padrão interno.

Tabela 4.1: Indexações dos picos de difração da caulinita: (d) distância interplanar basal, (I) intensidade relativa e (hkl) índices de Miller. Utilizando-se a radiação Cu K α [27,69,80]

d (Å)	I	hkl	d (Å)	I	hkl
7.16	10+	001	2.379	6	003
4.46	4	020	2.338	9	$20\bar{2} + 1\bar{3}1$
4.36	5	$1\bar{1}0$	2.228	8	131
4.18	5	$11\bar{1}$	2.247	2	$13\bar{2}$
4.13	3	$1\bar{1}\bar{1}$	2.186	3	201
3.845	4	$02\bar{1}$	2.131	3	$02\bar{3}$
3.741	2	021	2.061	2	$2\bar{2}\bar{2}$
3.573	10+	002	1.989	6	$20\bar{3} + 1\bar{3}2$
3.372	4	111	1.939	4	132
3.144	3	$11\bar{2}$	1.896	3	$13\bar{3}$
3.097	3	$1\bar{1}\bar{2}$	1.869	2	042
2.753	3	022	1.839	4	$1\bar{3}\bar{3} + 202$
2.558	6	$1\bar{3}0 + 20\bar{1}$	1.809	2	$11\bar{4} + 2\bar{2}\bar{3}$
2.526	4	$13\bar{1}$	1.781	4	004
2.491	8	$1\bar{3}\bar{1} + 200$			

O difratograma de raios-X da caulinita original mostra seus máximos característicos em $2\theta = 12,48^\circ$ e $2\theta = 25,01^\circ$, dentro do esperado para a estrutura descrita para a caulinita, utilizando-se a radiação K α do Cobre. Após a reação com DMSO, observa-se uma mudança nos padrões de difração. O pico em $2\theta = 12,48^\circ$, relacionado à primeira reflexão basal da caulinita é desviado para ângulos de reflexões menores para o composto intercalado com DMSO, devido ao alojamento das moléculas intercalantes nos espaços interlamelares, o que causa o distanciamento entre as lamelas adjacentes da caulinita, como demonstrado nas Figuras 4.2 e 4.3. No difratograma derivado da reação com DMSO após 66 dias encontramos um ângulo de reflexão em $2\theta = 28,71^\circ$ que não corresponde a nenhuma reflexão harmônica estabelecida para a caulinita e nem a uma família de planos propostos para o derivado da caulinita com DMSO. As medidas foram realizadas até um ângulo de reflexão em $2\theta = 60^\circ$, porém aqui são apresentadas até $2\theta = 30^\circ$, este fato pode ser explicado, pois um maior ângulo de reflexão nos permite maior precisão para realização dos cálculos do espaçamento interplanar basal, porém as mudanças ocorridas no

difratograma do composto de intercalação em relação a amostra de caulinita pura são perceptíveis desde baixos ângulos de reflexão.

Pelos difratogramas da Figura 4.1, também podemos observar que o processo de intercalação do DMSO entre as lamelas da caulinita é gradativo e contínuo, pois com dois dias de reação não era encontrado nem 10% do composto de intercalação, o que só foi ocorrer após mais de cem dias de reação mecânica com posterior repouso do material em estufa. Observa-se que houve um aumento da distância basal, em virtude da reação com o DMSO, em relação à caulinita natural ($d=7,16 \text{ \AA}$) devido às reflexões intensas que apontam para um espaçamento entre as lamelas de $11,17 \text{ \AA}$ [27].

A utilização de DMSO para realizar a pré-expansão das lamelas da caulinita é realizada com esta molécula orgânica, devido este composto possuir alta mobilidade e possibilidade de romper as ligações de Hidrogênio existentes entre lamelas adjacentes da caulinita, algo que moléculas de água, por exemplo, seriam incapazes de realizar, pois não poderiam estabelecer novas interações com a matriz, uma vez que moléculas de água não podem romper as interações de Hidrogênio existentes entre as lamelas da caulinita. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam a maneira em que ocorre a inserção das moléculas intercalantes de DMSO, entre as lamelas da caulinita. O processo é lento devido à necessidade de ocorrer em etapas com inclusões sucessivas de novas moléculas de DMSO entre as lamelas da caulinita, fato que é possível de ser analisado através da difratometria de raios-X que indica o alargamento da distância basal da amostra original da caulinita após a inserção das moléculas hospedeiras.

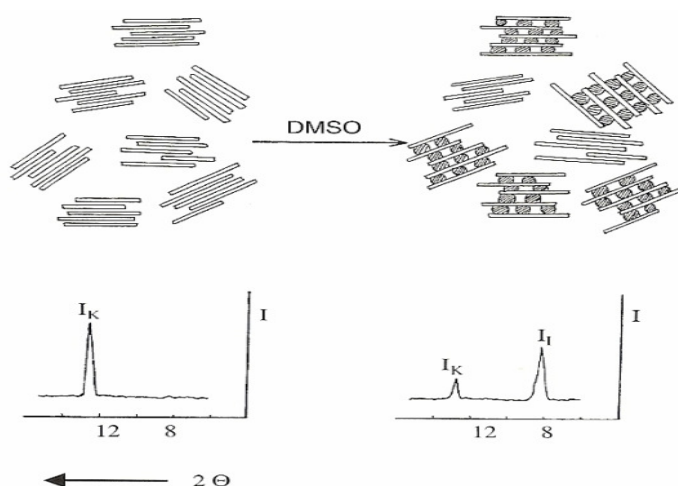


Figura 4.2: Processo de intercalação do DMSO entre as lamelas da caulinita com a modificação das intensidades dos picos de difração relacionados a caulinita original (I_K) e ao composto de intercalação (I_I). (Adaptado da referência [81])

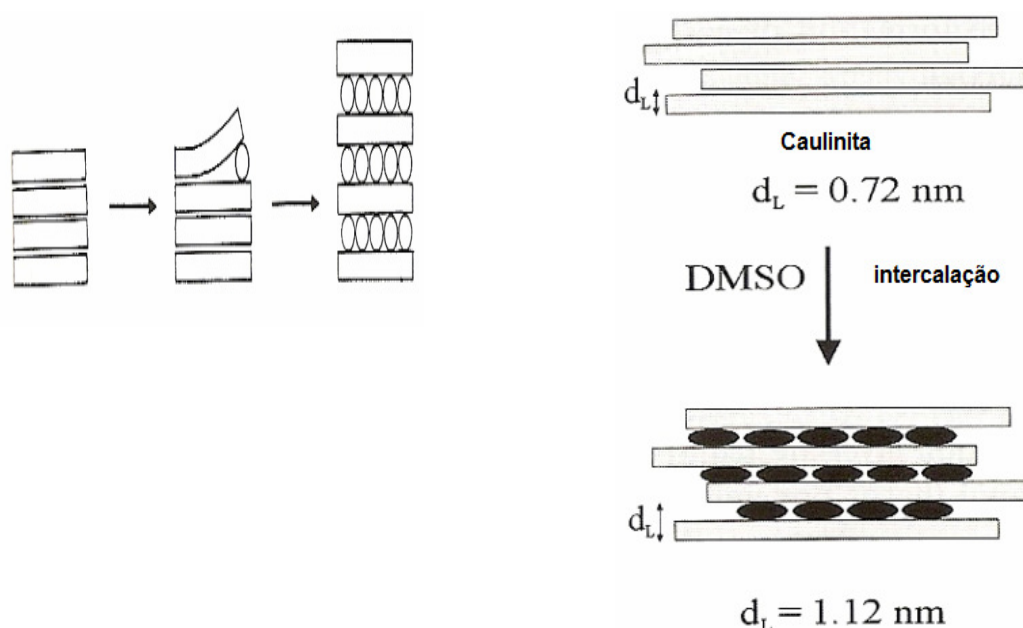


Figura 4.3: Esquema mostrando como ocorre o processo de intercalação do DMSO entre as lamelas da caulinita. (Adaptado da referência [81]).

Os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) da caulinita original e do composto K-DMSO na região de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, são mostrados na figura 4.4, assim como as atribuições das bandas da caulinita (Tabela 4.1).

A análise dos espectros dos compostos de intercalação derivados da caulinita na região de $3800\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ é interessante, pois mostra as bandas de estiramento das hidroxilas da caulinita, assim como os estiramentos dos grupos metilênicos do intercalante, mais precisamente em 3540 cm^{-1} e 3496 cm^{-1} . Usualmente, reporta-se na literatura que a região dos estiramentos OH da caulinita é bastante afetada pela intercalação de moléculas que estabeleçam ligações de hidrogênio com a matriz [27,71,72].

Os resultados obtidos para o composto K-DMSO estão de acordo com a literatura e são brevemente comentados na seqüência. Na região dos estiramentos das hidroxilas da matriz observa-se que as bandas em 3694 cm^{-1} e em 3619 cm^{-1} permanecem inalteradas. Duas novas bandas são observadas em 3540 cm^{-1} e 3496 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas às ligações de hidrogênio estabelecidas entre as três hidroxilas da superfície da caulinita e o oxigênio do DMSO.

Estas análises permitem admitir que o DMSO esta simultaneamente interagindo com as três diferentes hidroxilas da superfície da matriz da caulinita pelo seu oxigênio, o que sugere o surgimento das novas bandas de absorção, após a intercalação [76]. Na região de aproximadamente 1600 cm^{-1} , podemos observar o surgimento de novas bandas que indicam a presença de água não ligada por pontes de hidrogênio, que deve estar adsorvida ou

intercalada na esfera de hidratação. Estes dados, somados aos resultados obtidos através da difratometria de raios-X, que forneciam informações sobre o aumento da distância interplanar basal da caulinita após a reação com DMSO, nos permitem concluir que foi obtido um composto de intercalação derivado da caulinita com DMSO.

No espectro derivado da amostra de caulinita original observamos que a banda em 3697 cm^{-1} é mais intensa do que a banda apresentada em 3620 cm^{-1} , porém o espectro do derivado intercalado com DMSO apresenta resultado oposto, pois as intensidades das bandas estão invertidas, sendo que neste material a banda em 3620 cm^{-1} apresenta – se mais intensa do que a banda em 3697 cm^{-1} . Se considerarmos que na literatura [75,76], a banda na região de 3697 cm^{-1} está relacionada com os estiramentos das hidroxilas internas da superfície da lamela de caulinita, a diminuição na intensidade desta banda esta relacionada a um menor espaço para as vibrações e estiramentos de seus grupos de átomos e ligações, desta maneira é possível relacionar que as moléculas de DMSO interagem com estas hidroxilas externas da matriz lamelar e não com as hidroxilas internas. A tabela 4.2, mostra uma compilação das atribuições obtidas da literatura [71,72,82]. Importante também considerar a presença de caulinita pura na amostra, que mesmo em pequena quantidade, tende a alterar as relações de intensidade das bandas sob análise, tornando difícil análise de algumas interações.

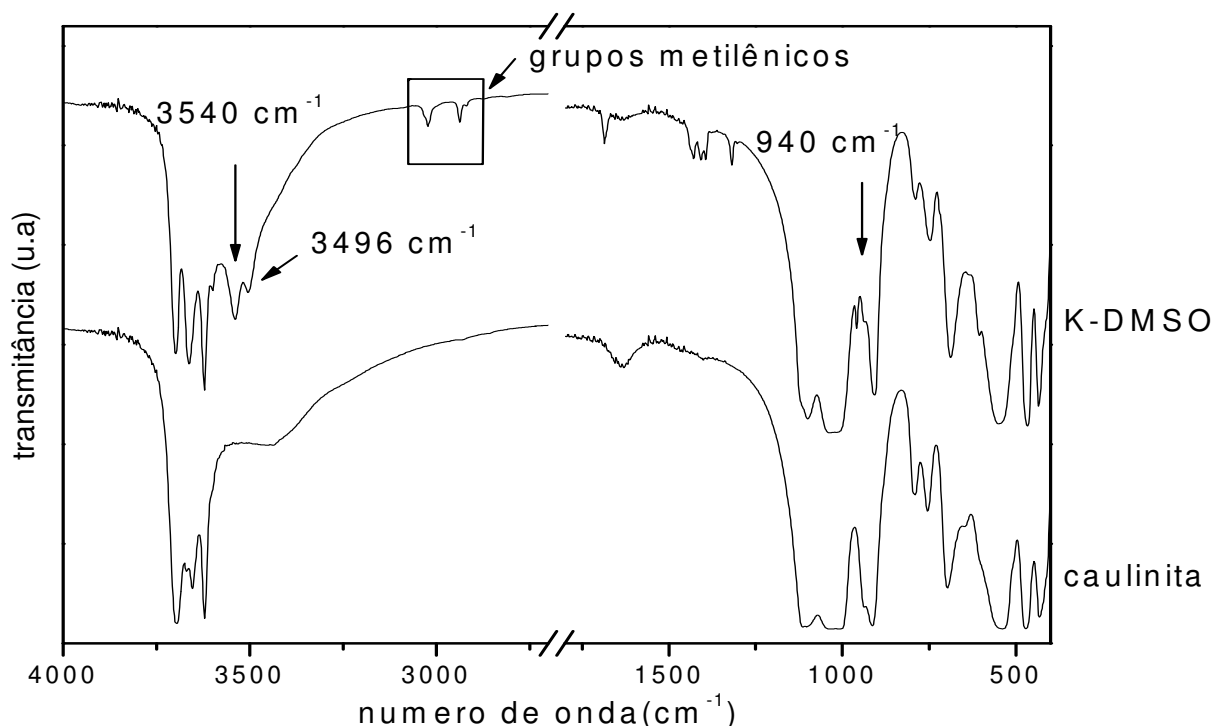
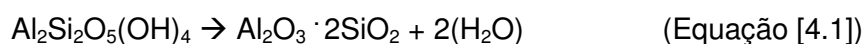


Figura 4.4: Espectros de FTIR da caulinita e do composto derivado da reação com DMSO.

Tabela 4.2: Bandas do espectro de FTIR da caulinita e respectivas atribuições [71,72,82].

Banda e número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3695	Estiramentos das hidroxilas superficiais internas
669, 3652	Estiramentos antifase das hidroxilas superficiais internas
3620	Estiramentos das hidroxilas internas
1112	Estiramento simétrico da banda Si – O
1103	Estiramento apical da banda Si – O
1032, 1008	Estiramento equatorial antisimétrico da banda Si – O
935, 912	Deformação das hidroxilas do Al – OH
796, 789	Translações do Si e hidroxilas
755	Estiramento Si – O; Translação das hidroxilas; Deformação Al – OH; Translação Si – O – Al
697	Estiramento Si – O; Translação das hidroxilas; deformação Al – OH
643	Estiramento Al – O; Translação Si – O – Al
537	O – Si – O/O – Al – O + Estiramento Al – O/ Si – O; Deformação Si – O – Al; Deformação Al – O; Estiramento Si – O – Si
468	O – Si – O/O – Al – O + Estiramento Al – O/ Si – O; Deformação Si – O; Estiramento Si – O – Si
430	Dobramento O – Al – O com contribuição do dobramento O – Si – Si; Deformação Si – O; Estiramento Si – O – Si

Considerando que a caulinita pura apresenta um comportamento térmico bastante característico que passa pela eliminação das águas de adsorção e absorção, desidroxilação da caulinita pura a formação de metacaulinita e a nucleação de cristais da mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), podemos analisar o comportamento térmico de seus derivados. A perda de massa teórica da caulinita pura segue a seguinte equação química.



A análise térmica do composto K-DMSO, mostrada na Figura 4.5 demonstra que na temperatura de 175°C existe um pico endotérmico relacionado à eliminação do DMSO. Porém, entre as temperaturas de 25°C até 245°C as variações são muito tênues, não se podendo quantificar com precisão as variações ocorridas e relacioná-las a perda de massa de um determinado composto. A temperatura de eliminação do DMSO é relativamente baixa, sendo inclusive inferior ao seu próprio ponto de ebulição normal (189 °C), como ela ocorre em um processo endotérmico, podemos afirmar que o DMSO não sofre oxidação. O

que se pode afirmar com precisão é que nesta faixa de temperatura (25 °C até 245 °C) ocorre à eliminação das águas de adsorção e absorção presentes e à saída de matéria orgânica da amostra, ocorrendo uma perda de massa de 42,25% nesta faixa de temperatura. Entre as temperaturas de 520 °C a 615 °C existe um pico endotérmico com perda de aproximadamente 7,70% de massa, relativo à desidroxilação da matriz. A partir da temperatura de 615°C ocorre a formação dos óxidos Al_2O_3 e SiO_2 , propiciando um resíduo final de cerca 50,05%. Considerando os resultados da análise térmica podemos propor uma estequiometria de $\text{K}(\text{DMSO})_{0,44\pm 0,05}$ para a fase intercalada. A barra de erro no cálculo de estequiometria é estimada na ordem de 5%, para todas as intercalações.

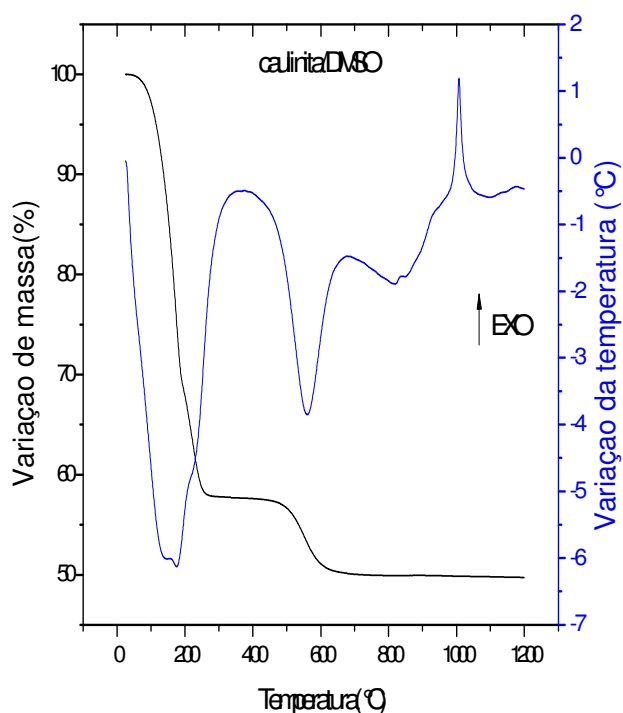


Figura 4.5: Curvas de análise térmica (TG e DTA) da amostra K-DMSO.

4.2 - Reação com os polióis.

Na Figura 4.6 podemos observar o difratograma de raios-X do composto derivado da reação com Etilenoglicol. Por este difratograma é possível observar que ao reagir, em refluxo, o produto K-DMSO com excesso de Etilenoglicol, ocorre a formação de um novo composto de intercalação derivado da caulinita com 9,33 Å de distância interplanar basal, que pode ser observado devido às reflexões intensas em $2\theta = 9,54^\circ$, $2\theta = 19,03^\circ$ e $2\theta = 24,91^\circ$ apresentadas no difratograma.

É possível observar também todo o processo necessário para a intercalação da molécula de Etilenoglicol entre as lamelas da caulinita, com a utilização de um agente

intercalante primário, o DMSO. À distância interplanar basal da caulinita que era inicialmente de 7,16 Å foi modificada para 11,17 Å através da reação com DMSO e novamente alterada para 9,33 Å após a reação com Etilenoglicol [30]. No difratograma desta amostra encontramos muitos ruídos na linha base, estes ruídos podem ser explicados devido a um fator de multiplicação utilizado na preparação dos gráficos buscando evidenciar melhor os picos de refração relacionados ao composto funcionalizado, já que se tratava de uma amostra com menor cristalinidade em relação à caulinita original

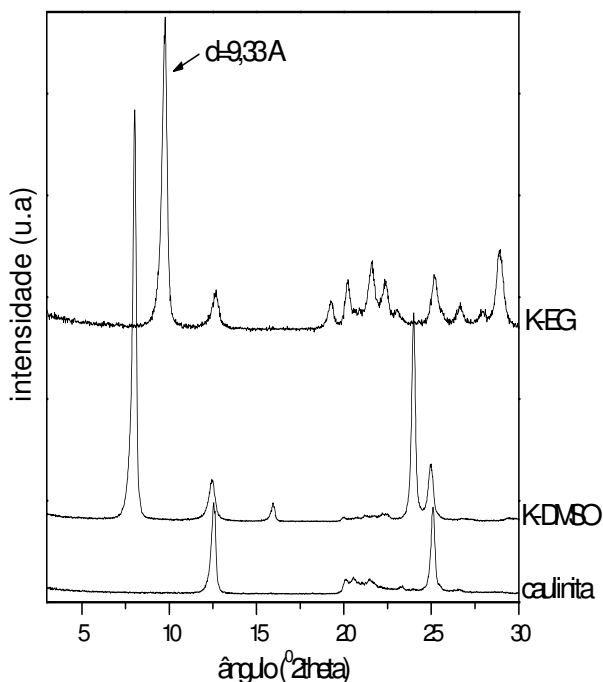


Figura 4.6: Difratogramas de raios-X do composto resultante da reação caulinita-DMSO/EG.

O produto obtido da reação com Etilenoglicol é uma amostra funcionalizada, ou seja, ligada quimicamente as estruturas lamelares do argilomineral, diferente daquela obtida com a reação com o DMSO, onde possuíamos apenas uma molécula que interagiu, provavelmente por ligações Hidrogênio, com as hidroxilas das lamelas da caulinita [27,45, 51]. Evidências nesse sentido serão obtidas a partir das medidas de ressonância magnética nuclear de ^{13}C . Uma evidência experimental está relacionada à possibilidade de se lavar o composto funcionalizado sem remoção do intercalante, fato que não pode ser realizado com o K-DMSO, já que este é totalmente eliminado por lavagem. Os resultados obtidos pela análise elementar (Tabela 4.3) comprovam a eliminação de enxofre, quase que em sua totalidade, após a reação da amostra K-DMSO com os polióis, comprovando a atuação da molécula de DMSO como um agente expensor entre as lamelas da caulinita o que propicia a

posterior entrada de outras moléculas que possam vir funcionalizar a matriz lamelar do argilomineral.

Tabela 4.3: Resultados da análise elementar para Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre.

Descrição	K-DMSO	K-EG	K-GLI
% Carbono	9,44	10,46	13,23
% Hidrogênio	4,89	3,68	3,55
% Nitrogênio	zero	zero	zero
% Enxofre	14,60	0,12	0,30

No difratograma apresentado para o derivado funcionalizado com Etilenoglicol da caulinita também podemos observar uma seqüência de picos em $2\theta = 19,20^\circ$, $2\theta = 20,22^\circ$, $2\theta = 21,59^\circ$, $2\theta = 22,35^\circ$, $2\theta = 26,66^\circ$, $2\theta = 27,95^\circ$ e $2\theta = 28,91^\circ$. Como a cristalinidade do composto funcionalizado com Etilenoglicol é consideravelmente inferior à cristalinidade da amostra de caulinita original, foi necessário realizar uma expansão do difratograma da amostra, o que inclusive pode ser observado pela quantidade de ruídos encontrados em tal difratograma. Desta forma, tais picos, que também estão presentes no difratograma da caulinita pura, são maximizados demonstrando as demais posições dos planos cristalográficos da caulinita (Tabela 4.1) que não são afetadas quando da intercalação de uma molécula entre as lamelas da caulinita.

A figura 4.7 apresenta o difratograma de raios-X do composto derivado da reação com composto K-DMSO com Glicerol.

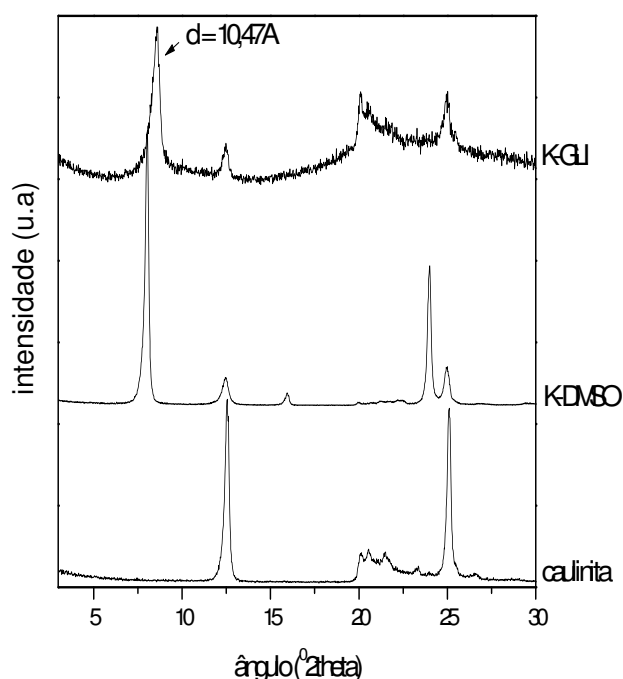


Figura 4.7: Difratogramas de raios-X do composto derivado da reação caulinita-DMSO/GLIC.

O difratograma de raios-X do material derivado da reação com Glicerol, demonstra que ocorre a formação de um composto de intercalação com distância interplanar basal de 10,47 Å, indicando a presença do glicerol entre as lamelas da caulinita, devido a reflexão intensa ocorrida em $2\theta = 8,44^\circ$. O produto K-DMSO também foi reagido com 1,2-Propanodiol, a fim de obter um terceiro composto funcionalizado, pelo seu difratograma apresentado na Figura 4.8, é possível observar que a distância basal do material formado é a mesma obtida quando da reação com glicerol, 10,47 Å, o que nos leva a acreditar que as moléculas dos diferentes dióis estão alojadas de maneira semelhante entre as lamelas da caulinita [30]. Porém quando comparamos a distância interplanar basal dos derivados K-GLI e K-12PROP, com a distância do derivado K-EG, observamos uma diferença de 1,14 Å, fato este que pode ser explicado devido ao tamanho das moléculas dos dióis, pois as moléculas de Glicerol e 1,2 – Propanodiol possuem três átomos de Carbono, enquanto a molécula de Etilenoglicol possui apenas dois.

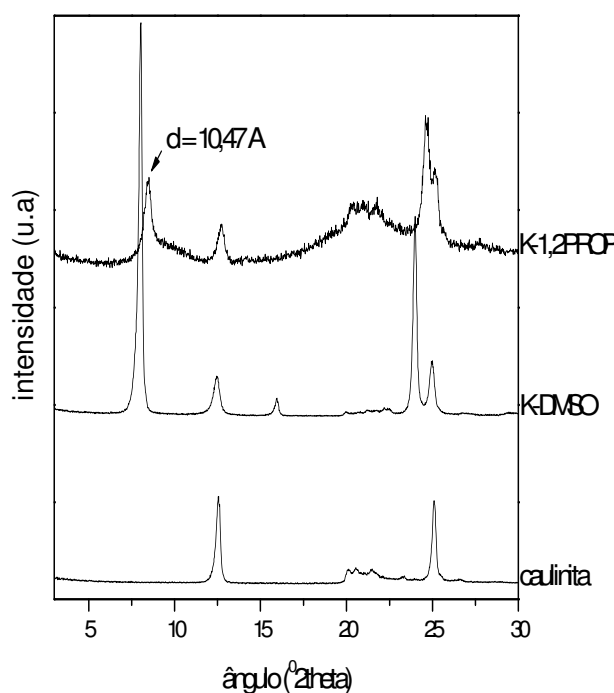


Figura 4.8: Difratogramas de raios-X do composto derivado da reação caulinita-DMSO/12PROP.

A intercalação de tais polióis gera uma nova função química entre estas moléculas e as lamelas da caulinita através de uma ligação envolvendo átomos de Carbono, Oxigênio e Alumínio em uma reação semelhante a uma esterificação, pois ocorre a liberação de uma molécula de água. Através de tal fato é possível explicar a diminuição do espaçamento

interplanar basal ocorrido entre a amostra derivada da reação com DMSO e as amostras funcionalizadas com os diferentes dióis, pois a molécula de DMSO se mantém intacta entre as lamelas, apenas interagindo com elas. As moléculas dos dióis, como já citado, participam de uma reação onde ocorre a liberação de uma molécula de água, obviamente diminuindo seu tamanho inicial

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam o comportamento térmico dos compostos derivados das reações com Etilenoglicol e Glicerol em uma análise termogravimétrica. Podemos observar para o composto K-EG (Figura 4.9) que houve uma perda de massa de aproximadamente 17,75%, entre as temperaturas de 25 °C e 550 °C correspondente a umidade e matéria orgânica presente na amostra. A partir da temperatura de 550 °C ocorre um processo endotérmico que esta relacionado à desidroxilação da matriz com uma perda de massa de cerca 4,63%. A partir de 1000 °C ocorre a formação de óxidos derivados da caulinita, Al_2O_3 e SiO_2 [30,45].

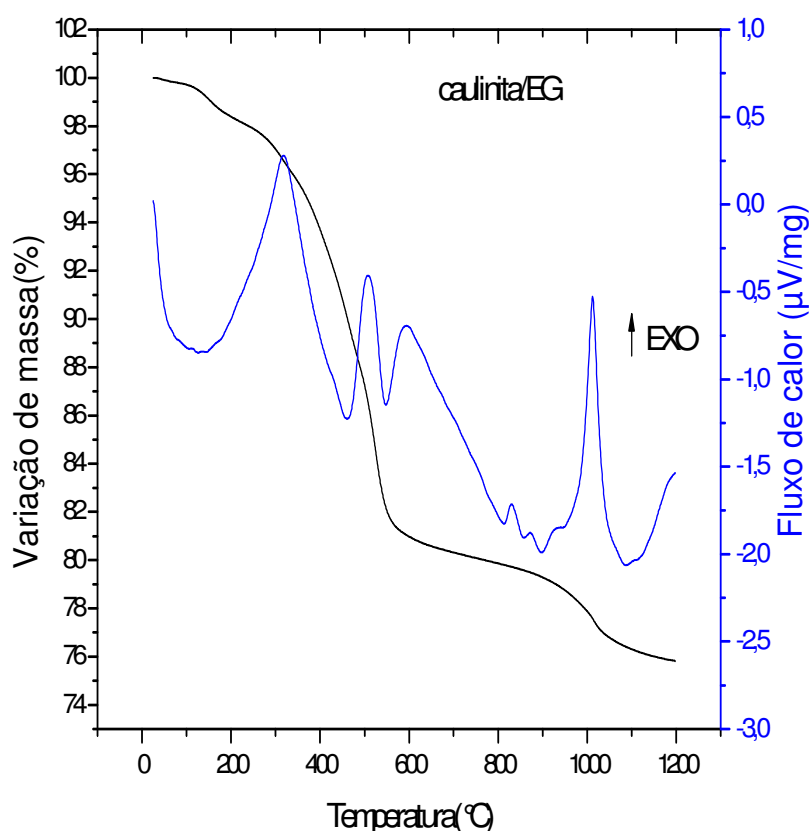


Figura 4.9: Curvas de análise térmica (TG e DTA) da amostra K-EG.

A análise térmica do composto K-GLI, mostrada na Figura 4.10 demonstra que entre as temperaturas de 25 °C até 115 °C ocorre uma perda de massa de cerca de 4% que esta relacionada à umidade da amostra. Entre as temperaturas de 115 °C e 260 °C ocorre uma

perda de massa de cerca de 7% que pode ser relacionado à decomposição de parte do glicerol. Entre 260 °C e 370 °C existe um grande pico exotérmico que pode ser relacionado a uma nova perda de massa de aproximadamente 5% de outros fragmentos do glicerol que ainda não tinham sofrido decomposição.

A partir de temperatura de 370 °C até a 550 °C ocorre uma perda de massa de cerca de 10% relacionada a uma nova decomposição de compostos orgânicos e ao começo de desidroxilação da matriz. Porém, o pico endotérmico na temperatura de aproximadamente 500 °C evidencia que a desidroxilação da matriz deve ter ocorrido a partir de tal temperatura, com uma perda de massa de aproximadamente 4,0%. Finalmente a partir da temperatura de 700 °C temos a decomposição do que ainda restou de fragmentos do glicerol e formação dos óxidos derivados da caulinita Al_2O_3 e SiO_2 . As estequiometrias propostas, após análise térmica dos derivados da caulinita com Etilenoglicol e Glicerol, são respectivamente $\text{K(EG)}_{0,78\pm0,05}$ e $\text{K(GLI)}_{0,64\pm0,05}$.

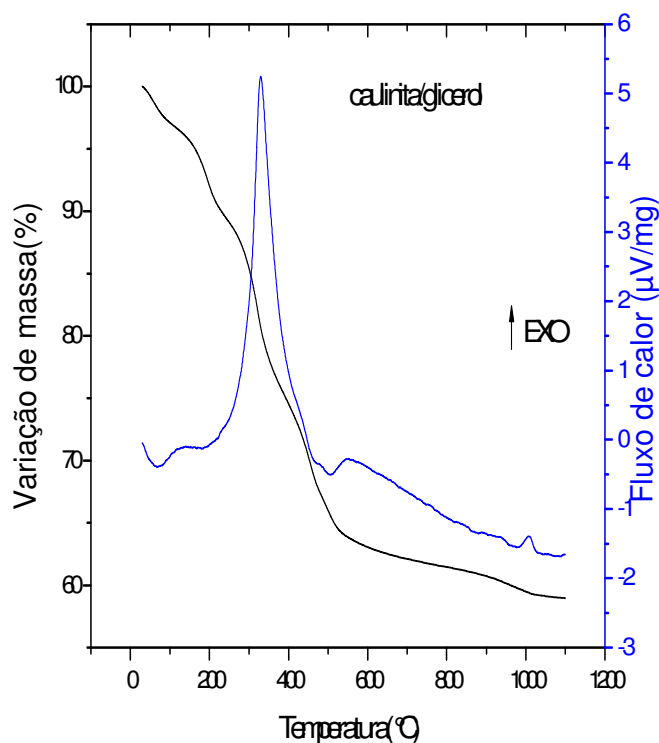


Figura 4.10: Curvas de análise térmica (TG e DTA) da amostra K-GLI.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) da caulinita original e dos compostos funcionalizados (K-EG, K-GLIC e K-12PROP) na região de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, são apresentados nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13. As bandas de absorção na região de 3000 cm^{-1} até 2850 cm^{-1} são comuns a todos os espectros, pois indicam a presença de estiramentos relacionados aos grupos metilênicos característicos dos dióis. No composto

caulinita/EG novas bandas de absorção também são observadas em 3382 cm^{-1} e 3563 cm^{-1} , sendo estas bandas características dos estiramentos das hidroxilas do Etilenoglicol [14,30,31]. É importante observar que tanto as bandas características dos grupos metilênicos, como os estiramentos relacionados às hidroxilas do Etilenoglicol estão deslocadas, provavelmente em virtude de alguma interação, ou ligação, com as hidroxilas superficiais das lamelas da caulinita.

As mais significativas mudanças após as reações de funcionalização sempre estão relacionadas às bandas dos grupamentos hidroxilas (3694 , 3668 , 3652 e 938 cm^{-1}) que sofrem um enfraquecimento ou mesmo desaparecem em determinados casos. Novas bandas são observadas entre $3650 - 3300\text{ cm}^{-1}$ e $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$, regiões estas que são relatadas devido à interação direta dos grupamentos hidroxilas dos dióis com as hidroxilas superficiais da caulinita e também pela modificação do posicionamento das bandas relacionadas aos grupos metilênicos em relação aos seus espectros de FTIR dos dióis puros [30,33,42].

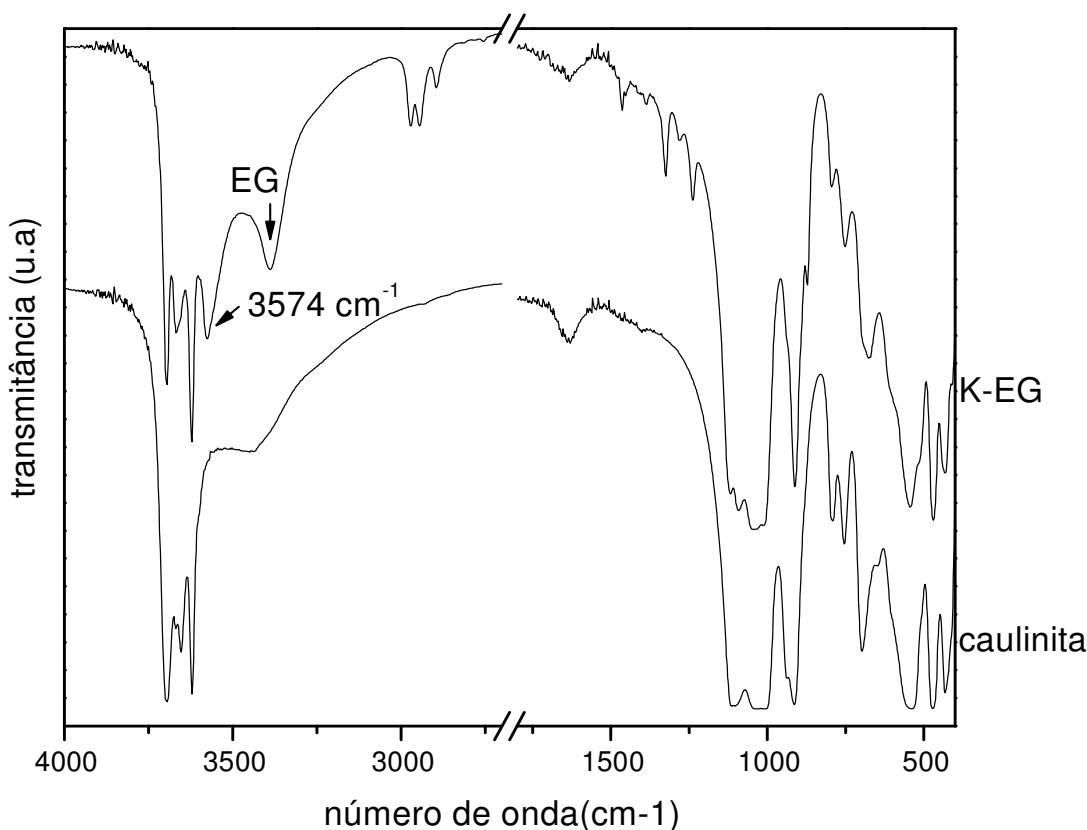


Figura 4.11: Espectros de FTIR da caulinita original e derivado funcionalizado com Etilenoglicol.

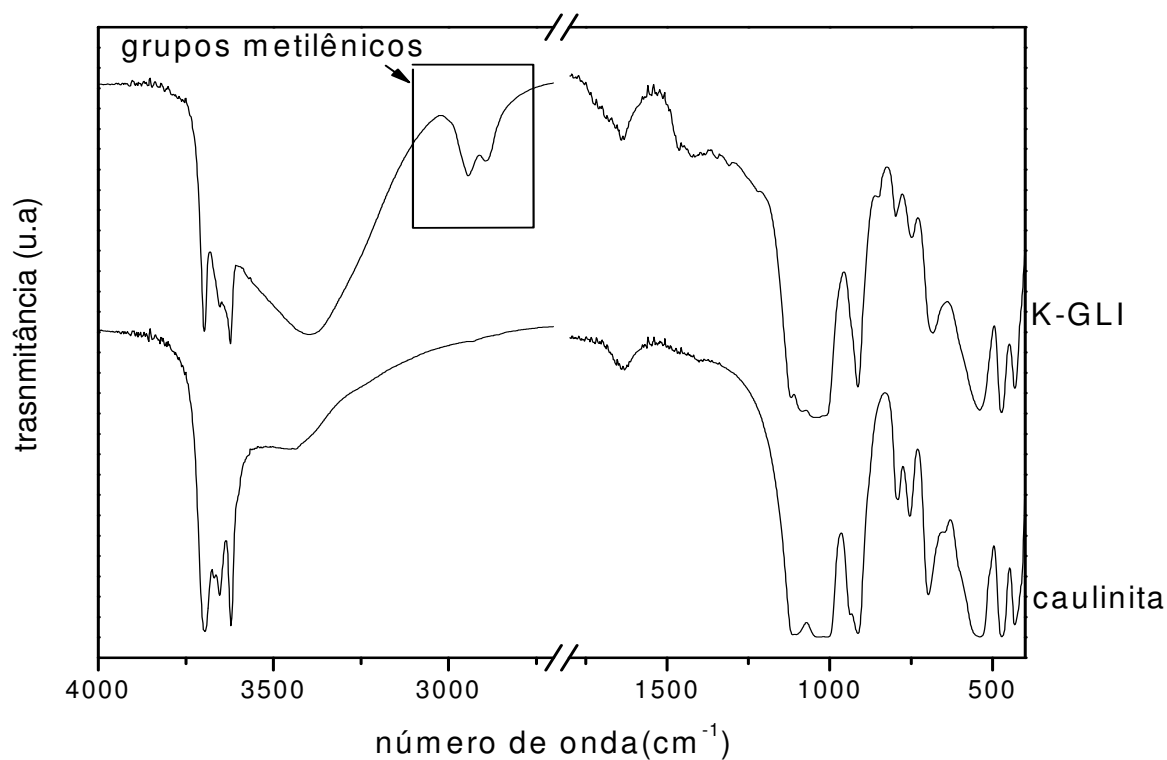


Figura 4.12: Espectros de FTIR da caulinita original e do derivado funcionalizado com Glicerol.

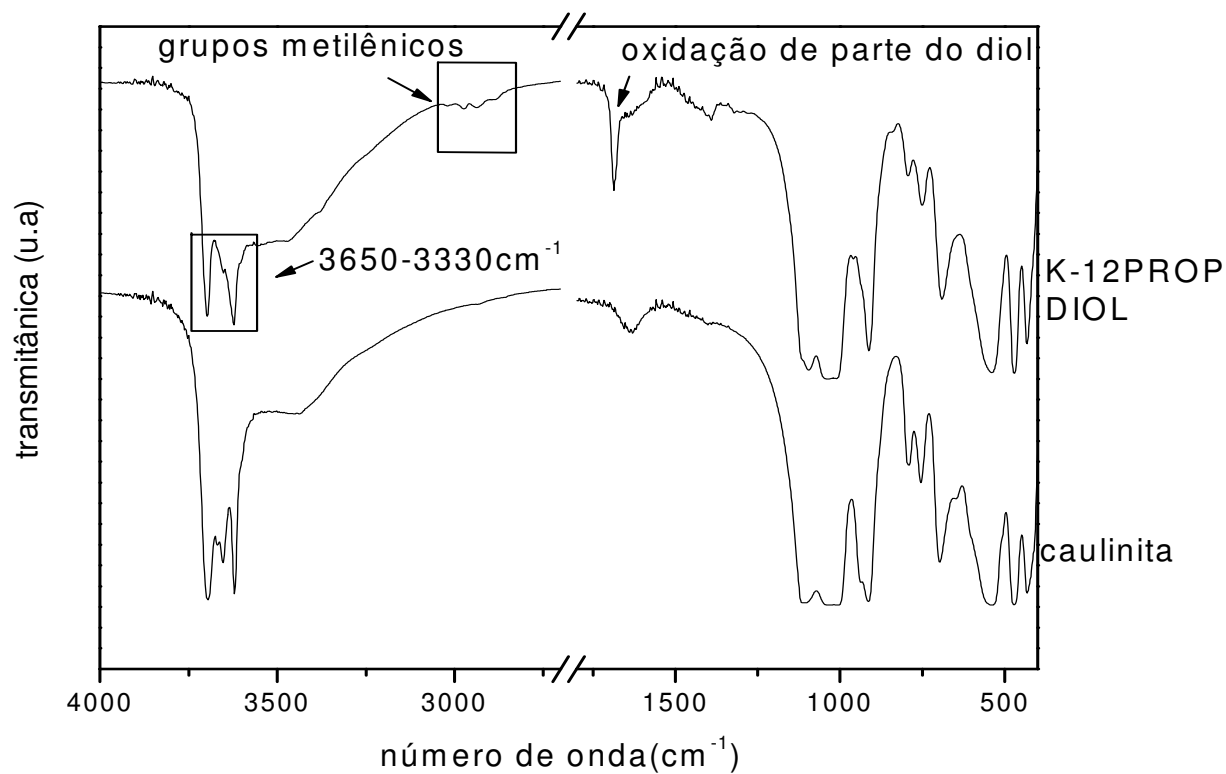


Figura 4.13: Espectros de FTIR da caulinita original e do derivado funcionalizado na reação com 1,2 - Propanodiol.

Pode - se perceber também (Figura 4.14), que assim como ocorreu na reação com o derivado da caulinita intercalado com DMSO, que a intensidade da banda de caulinita original em 3697 cm^{-1} é mais intensa do que a banda apresentada em 3620 cm^{-1} . Os espectros dos compostos funcionalizados com os diferentes polióis apresentam resultados opostos ao da amostra de caulinita original, pois as intensidades das bandas estão invertidas, sendo que nestes materiais a banda em 3620 cm^{-1} apresenta – se mais intensa do que a banda em 3697 cm^{-1} . Através da interpretação dessas intensidades é provável que as moléculas dos dióis também estejam interagindo com as hidroxilas externas da matriz lamelar e não com as hidroxilas internas não superficiais.

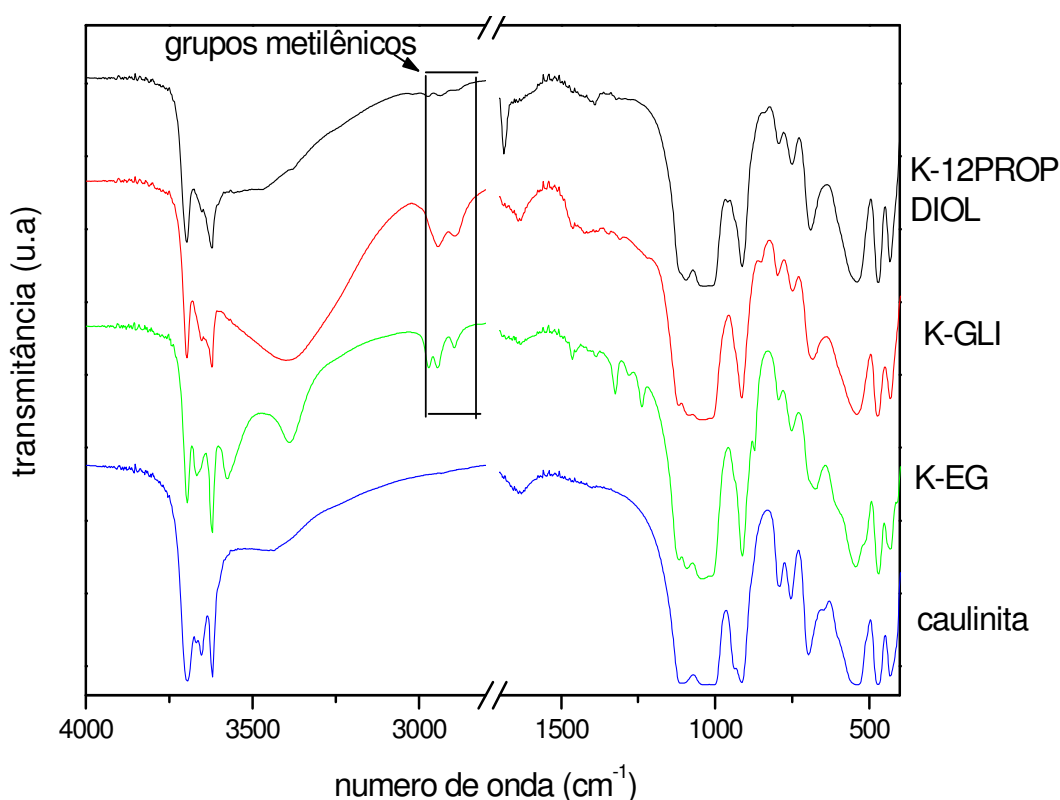


Figura 4.14: Espectros de FTIR da caulinita e dos produtos funcionalizados com os dióis.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estado sólido foram obtidos para verificar o número de ambientes químicos dos grupos hidroxila entre as matrizes lamelares da caulinita. Considerando que a molécula de Etilenoglicol pura possui dois carbonos similares ela apresenta em seu espectro de NMR ^{13}C um único sinal [44,77]. Porém, quando da análise de seus derivados com caulinita em NMR ^{13}C é possível observar a presença de três sinais, ainda que alguns de baixa intensidade (Figura 4.15). É provável que os sinais de baixa intensidade sejam relativos a alguma impureza da amostra.

Considerando-se a presença de somente um sinal intenso em 64,708 ppm, pode-se concluir que existe somente um tipo de Carbono na amostra, sendo que desta maneira os dois Carbonos do Etilenoglicol devem se encontrar na amostra de maneira funcionalizada, o que nos leva a acreditar que a molécula está ligada a duas hidroxilas, como demonstrado na no modelo esquemático da Figura 4.16.

Pela análise de XRPD foi observado que a variação da distância basal de 2,17Å (9,33Å de K-EG – 7,16Å da caulinita) é menor do que o diâmetro da molécula de Etilenoglicol, o que sugere que a molécula foi reagida com a superfície, pela remoção de um átomo de Hidrogênio, o que diminui a distância. Outra possibilidade envolve a alocação de parte da molécula reagida, no interior dos buracos octaédricos ou tetraédricos da lamela. Percebe-se desta forma que a técnica de NMR ^{13}C é fundamental para tentar estabelecer, quais as reações que ocorrem no processo de funcionalização das lamelas da caulinita.

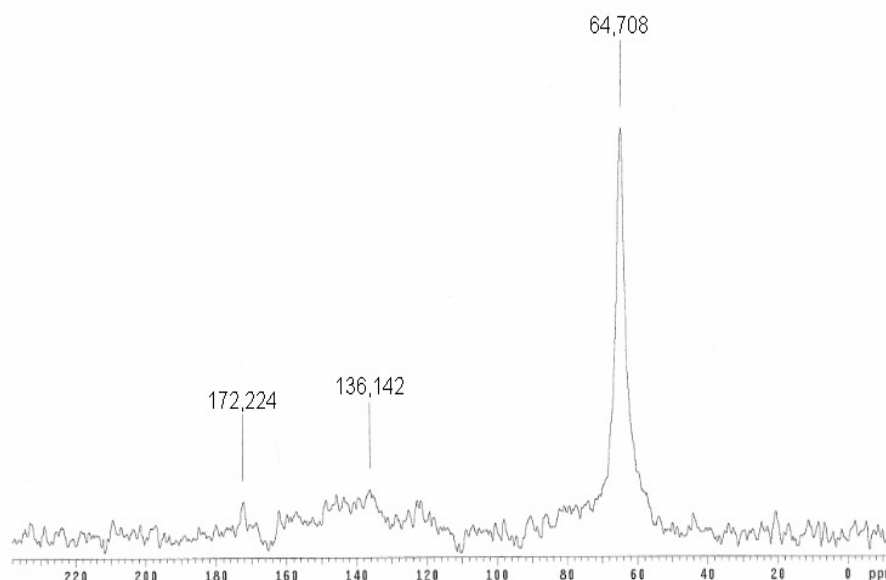


Figura 4.15: Espectro de NMR ^{13}C da amostra caulinita/EG.

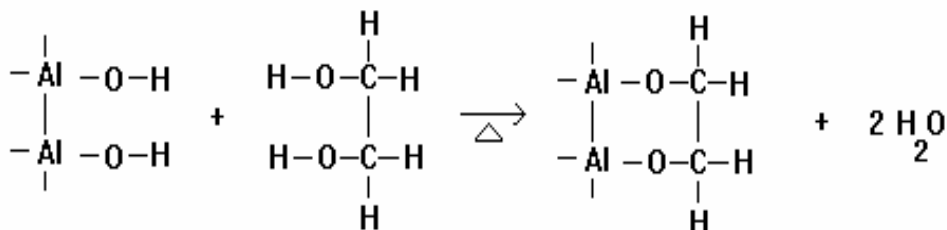


Figura 4.16: Arranjo proposto para o derivado funcionalizado caulinita/EG.

A amostra caulinita/GLI também foi analisada pela técnica de NMR ^{13}C , a fim de obter informações sobre o comportamento dos seus grupos hidroxilas quando intercaladas entre as lamelas da caulinita (Figura 4.17). Partindo do princípio que o Glicerol puro possui três átomos de Carbono, sendo que dois deles simétricos, era esperado, caso não houvesse nenhuma ligação com as lamelas da caulinita, apenas dois sinais.

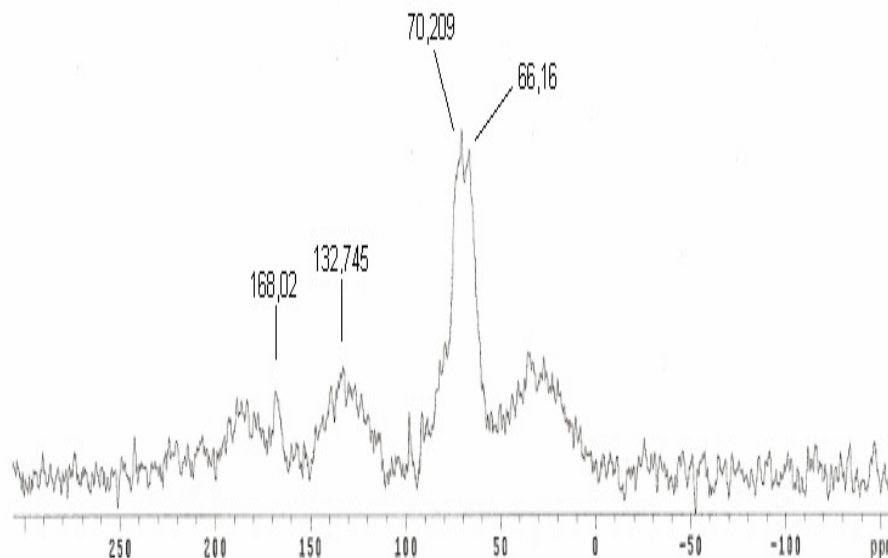


Figura 4.17: Espectro de NMR ^{13}C da amostra caulinita/GLI.

Para esta amostra foi possível observar a presença de quatro sinais, fornecendo dados para que possamos criar três modelos diferentes para os tipos de ligações que o Glicerol pode estar realizando com as hidroxilas das lamelas da caulinita. Poderíamos atribuir dois dos quatro sinais observados para carbonos do modelo (a) da Figura 4.18, uma vez que uma de suas hidroxilas, a do carbono 2, esta diretamente ligada a uma das hidroxilas da lamela da caulinita, os outros dois carbono 1 e 3, são simétricos e por isso devem gerar um único sinal. O modelo (b) pode ser responsável pela presença de três sinais, pois existem três ambientes químicos diferentes para os carbonos da molécula de Glicerol. Um deles é para o carbono 1, que se liga diretamente a lamela da caulinita, o mesmo ocorre para o carbono 2 que também, se liga diretamente a lamela da caulinita e o terceiro sinal estaria relacionado ao carbono 3 que esta livre sem sofrer ligações com as lamelas da caulinita (Figura 4.18).

O modelo (c) também poderia ser responsável, por três sinais no espectro de NMR ^{13}C , em virtude da presença de três prováveis ambientes químicos para os Carbonos. O Carbono 1, que se liga diretamente a lamela da caulinita, o Carbono 2, que é um Carbono secundário, localizado entre os dois Carbonos da molécula gerando um sinal e o Carbono

três que esta livre sem se ligar quimicamente as lamelas da caulinita. O mais razoável, porém, são que os modelos (a) e (c) sejam os ambientes químicos encontrados, em virtude dos intensos sinais em 70,209 ppm e 66,16 ppm, muito provavelmente relacionados ao modelo (a). Os outros sinais em 132,745 ppm e 168,02 ppm seriam atribuídos a ambientes químicos derivados do modelo (c). Ainda sim, estaria faltando um sinal para completar as atribuições dos ambientes químicos, este sinal poderia estar escondido em um ruído, ou ainda muito próximo a um sinal mais intenso o que pode ter prejudicado a sua percepção.

Em virtude da baixa quantidade da amostra caulinita/1,2PROPDIOL não foi possível realizar a análise por esta técnica a fim de se determinar os reais ambientes químicos dos carbonos entre as lamelas da caulinita. Pelo mesmo motivo para esta amostra não foram realizados os ensaios de análise térmica.

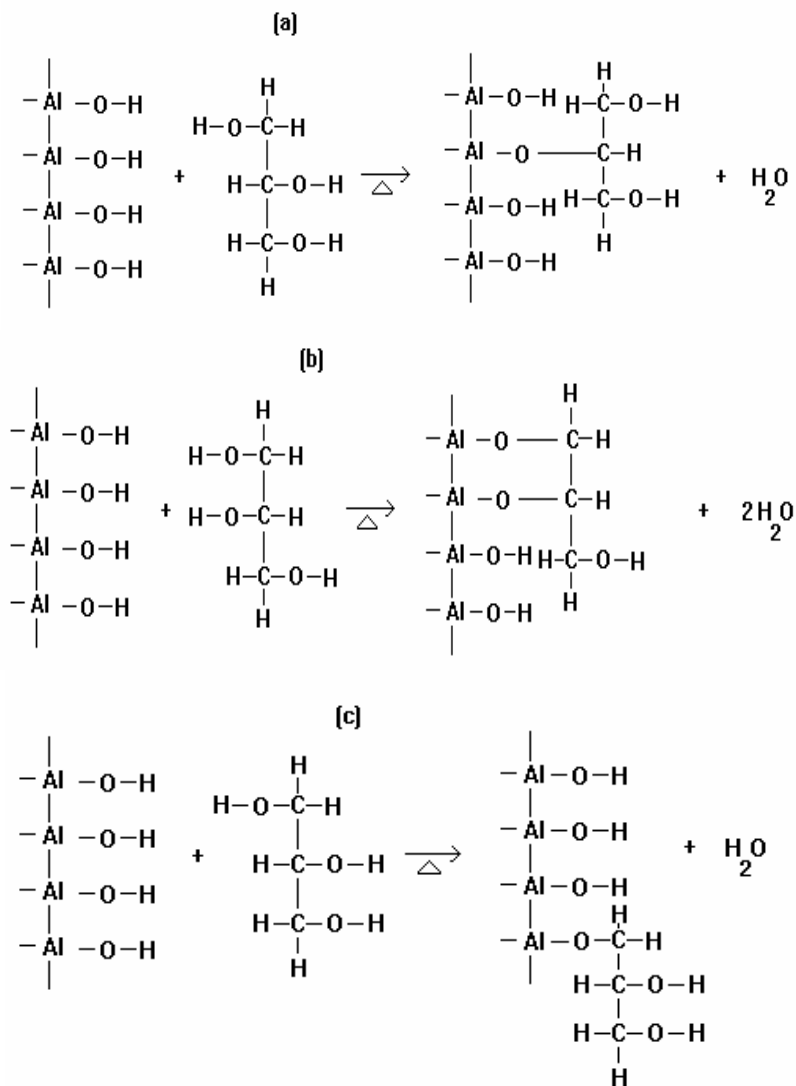


Figura 4.18: Arranjos propostos para os derivados da caulinita/GLI.

4.3 – Reações com Hexilamina

Os derivados funcionalizados da caulinita com Etilenoglicol e Glicerol foram reagidos com Hexilamina, objetivando o aumento da distância basal da caulinita, para que este novo material pudesse ser utilizado como agente de reforço em filmes de PVA, uma vez que a esfoliação de materiais lamelares de grande distância interplanar basal é mais pronunciada e a literatura específica cita um melhor desempenho destes materiais como agentes de reforço em nanocompósitos [64]. Outra intenção de realizar tais reações com as amostras de caulinita funcionaliza era a de produzir nanotubos de caulinita. Os nanotubos de caulinita podem ser preparados a partir de um processo contínuo de intercalação até que o espaçamento basal da caulinita seja tão grande que possa ocorrer a formação de rolos espirais de caulinita semelhantes a estrutura apresentada pela haloisita como demonstrado na Figura 4.19. Compósitos e nanocompósitos preparados com haloisita ou nanotubos de caulinita possuem resultados surpreendentes semelhantes aos apresentados com os materiais preparados com nanotubos de carbono, com a vantagem econômica da caulinita ser um argilomineral com grandes reservas no Brasil em comparação aos nanotubos que possuem preços proibitivos.

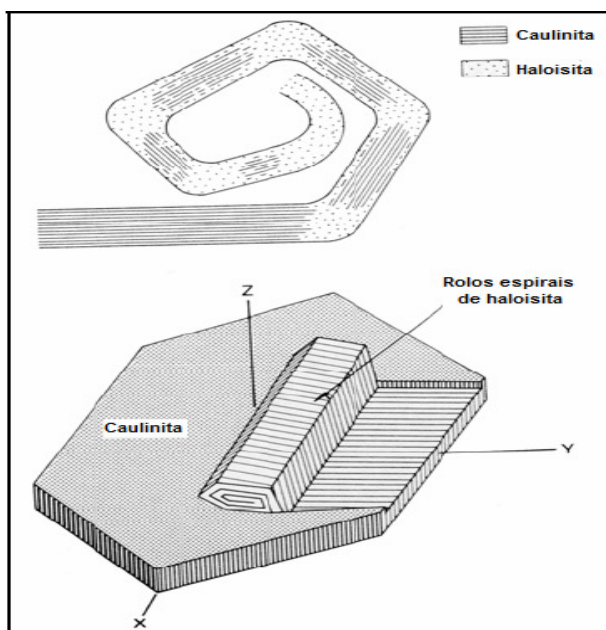


Figura 4.19: Formação dos nanotubos de caulinita [64].

Na reação do produto K-EG com Hexilamina, mostrada na Figura 4.20 não foi observada a formação de um composto de intercalação, uma vez que a reflexão em $2\theta = 4,38^\circ$, devido a sua baixa largura, evidencia a formação de um provável sal. Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 4.21, apresentam o andamento da reação desde o composto de intercalação obtido na reação com o DMSO, passando pela reação

com o Glicerol até o material obtido da reação com Hexilamina. Após a reação do produto K-GLIG, observamos reflexões intensas em $2\theta = 3,76^\circ$, que se repetem em $2\theta = 7,19^\circ$ e $2\theta = 10,75^\circ$, indicando a formação de um composto de intercalação com distância interplanar basal de 24,68 Å, em virtude da presença de Hexilamina entre as lamelas da caulinita (Figura 4.21).

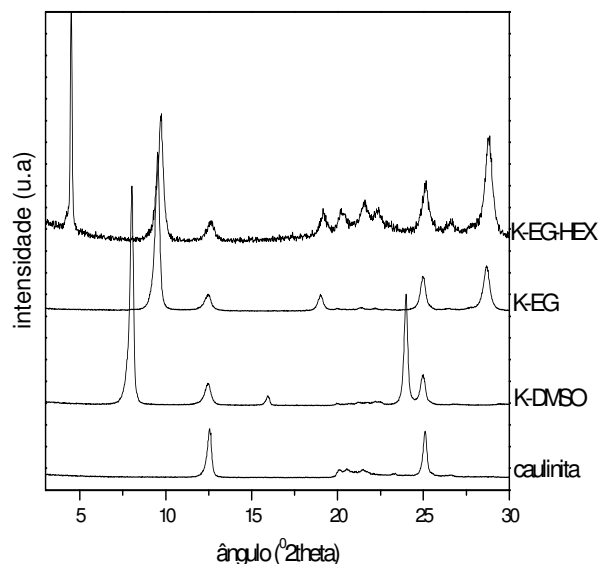


Figura 4.20: Difratomogramas de raios-X do composto obtidos na reação do derivado funcionalizado com Etilenoglicol, com Hexilamina, em comparação com K-DMSO, K-EG e caulinita original.

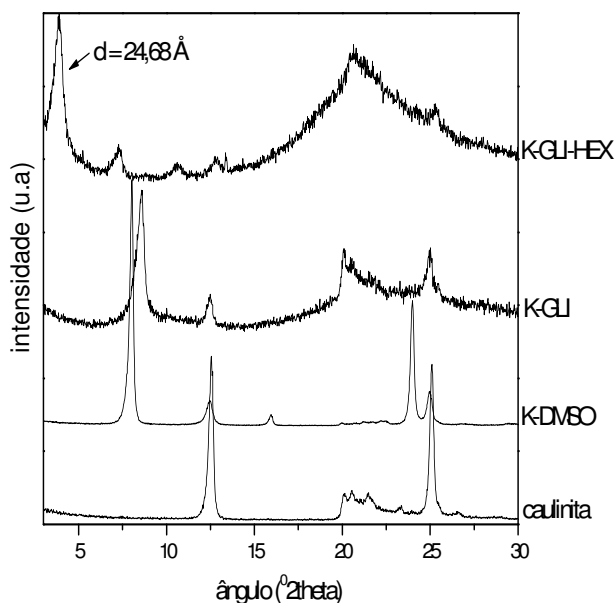


Figura 4.21: Difratomogramas de raios-X do composto obtidos na reação do derivado funcionalizado com Glicerol, com Hexilamina, em comparação com K-DMSO, K-GLI e caulinita original.

A presença dos polióis entre as lamelas da caulinita, formando uma amostra funcionalizada facilita a entrada de moléculas maiores. Por isso a necessidade de todo o processo para a obtenção do composto intercalado com Hexilamina. Estas amostras não foram utilizadas na formação dos compósitos em virtude da dificuldade de se encontrar um solvente compatível que pudesse ao mesmo tempo ser usado para a dispersão das partículas contendo caulinita e fosse capaz de solubilizar o polímero.

4.4 – Preparação dos compósitos.

A caulinita pré-expandida com DMSO foi reagida com diferentes polióis, sendo que os grupamentos álcoois da molécula orgânica reagem covalentemente com as hidroxilas da superfície da lamela da caulinita. Estes derivados organo-minerais foram caracterizados por diferentes técnicas para análise de suas propriedades mecânicas e utilizados como agentes de reforço em filmes de PVA. Os materiais foram analisados por nanoindentação instrumentada, utilizando-se ponta esférica e análise dinâmico mecânica.

Diferentes amostras foram preparadas com caulinita original, caulinita funcionalizada com Etilenoglicol e caulinita funcionalizada com Glicerol. Foram medidos o módulo de elasticidade e a dureza dos materiais preparados.

Para análise no nanoidentador foi necessário o corte de um quadrado de 1,5 cm por 1,5 cm do filme preparado, para que este pudesse ser colado no suporte metálico que seria levado ao aparelho.

4.4.1 – Medida da dureza e módulo de elasticidade.

A dureza é uma medida da resistência do material à deformação plástica. Tradicionalmente, a dureza do material é obtida fazendo uma penetração a uma determinada carga, portanto quanto mais resistente for o material a esta deformação maior será sua dureza [83]. Analisando os gráficos de dureza da Figura 4.22 observamos que a dureza do filme de PVA puro é aproximadamente 0,08 GPa, sendo aumentada até uma determinada porcentagem de adição de carga organo-mineral.

Os compósitos e/ou nanocompósitos, com teor de argilomineral na ordem de 2 a 10%, podem apresentar significantes melhorias nas propriedades mecânicas de um polímero em relação às propriedades dos polímeros virgens. As melhorias incluem: propriedades mecânicas, tais como, tração, módulo, resistência à fratura; propriedades de barreira, tais como a permeabilidade e resistência a solventes; propriedades ópticas e condutividade iônica [33,63].

Esta vantagem de adição de baixos teores de argilomineral apresenta implicações significantes, pois níveis mais baixos de reforços contribuem para produção de componentes mais leves que é um fator desejável em muitas aplicações, especialmente em transportes onde a eficiência de uso de combustível é bastante importante. Além disso, são também importantes para aplicações onde são toleradas pequenas perdas nas propriedades das matrizes, como por exemplo, ductilidade e resistência ao impacto. Outras propriedades interessantes normalmente apresentadas pelos nanocompósitos de polímero/argilomineral incluem o aumento da estabilidade térmica e a habilidade para promover retardância à chama em níveis muito baixos de reforço. A formação de uma camada de cinzas a partir da degradação dos polímeros, liberação de CO_2 e umidade, durante a combustão são responsáveis pela melhoria desta propriedade. Trabalhos recentes apontam inclusive que compósitos com adição de porcentagens em massa inferiores a 2% podem aumentar em até 50% as propriedades mecânicas de dureza e elasticidade de materiais poliméricos. Desta maneira é esperado que os materiais que possuam menores teores de carga mineral apresentem resultados superiores aos materiais com uma grande proporção de carga mineral, o que também pode ser explicado devido à melhor dispersão das partículas no filme preparado. Basicamente a literatura relata que para cada material compósito ou nanocompósito, existe um limite de porcentagem de carga a ser adicionada como reforço no polímero, onde a partir deste limite as propriedades mecânicas não sejam mais maximizadas em relação à amostra do filme polimérico sem adição de cargas. Essa observação nem sempre precisa ser avaliada como um resultado negativo, pois em muitos casos o interessante pode ser a diminuição de determinadas propriedades mecânicas e não o seu aumento.

Os resultados de dureza e elasticidade foram obtidos com ponta esférica de raio de $150\mu\text{m}$, foram realizadas 30 medidas em cada amostra, sendo os dados gerados tratados com o método de Oliver e Pharr [76]. Os resultados das medidas são mostrados nas Figuras 4.22 e 4.23 e Tabelas 4.4 e 4.5. Para todas as amostras analisadas o comportamento perante a adição da carga organo-mineral é semelhante e de acordo com a literatura estudada. Quando da adição de 0,5%, ocorre um leve aumento na dureza, em relação ao PVA puro, que se torna mais acentuado com a adição de 1,0% e menos pronunciado com a adição de 8,0%, ou seja, os materiais apresentam melhores propriedades mecânicas para baixas concentrações de carga organo-mineral.

A dureza dos materiais foi aumentada com adição da caulinita. O mais acentuado aumento de dureza foi verificado com a adição de 1,0% de carga organo-mineral derivado do produto com Etilenoglicol, cerca de, 0,12 GPa, elevando a propriedade de dureza em um

valor superior a 50% quando comparado ao filme de PVA puro. Este fenômeno da variação da dureza em virtude da adição das cargas organo-minerais pode ser explicado devido à grande interação existente entre a matriz polimérica e o composto derivado da caulinita que propicia um enrijecimento das ligações químicas das cadeias poliméricas tornando o material mais resistente à deformação plástica [54-59].

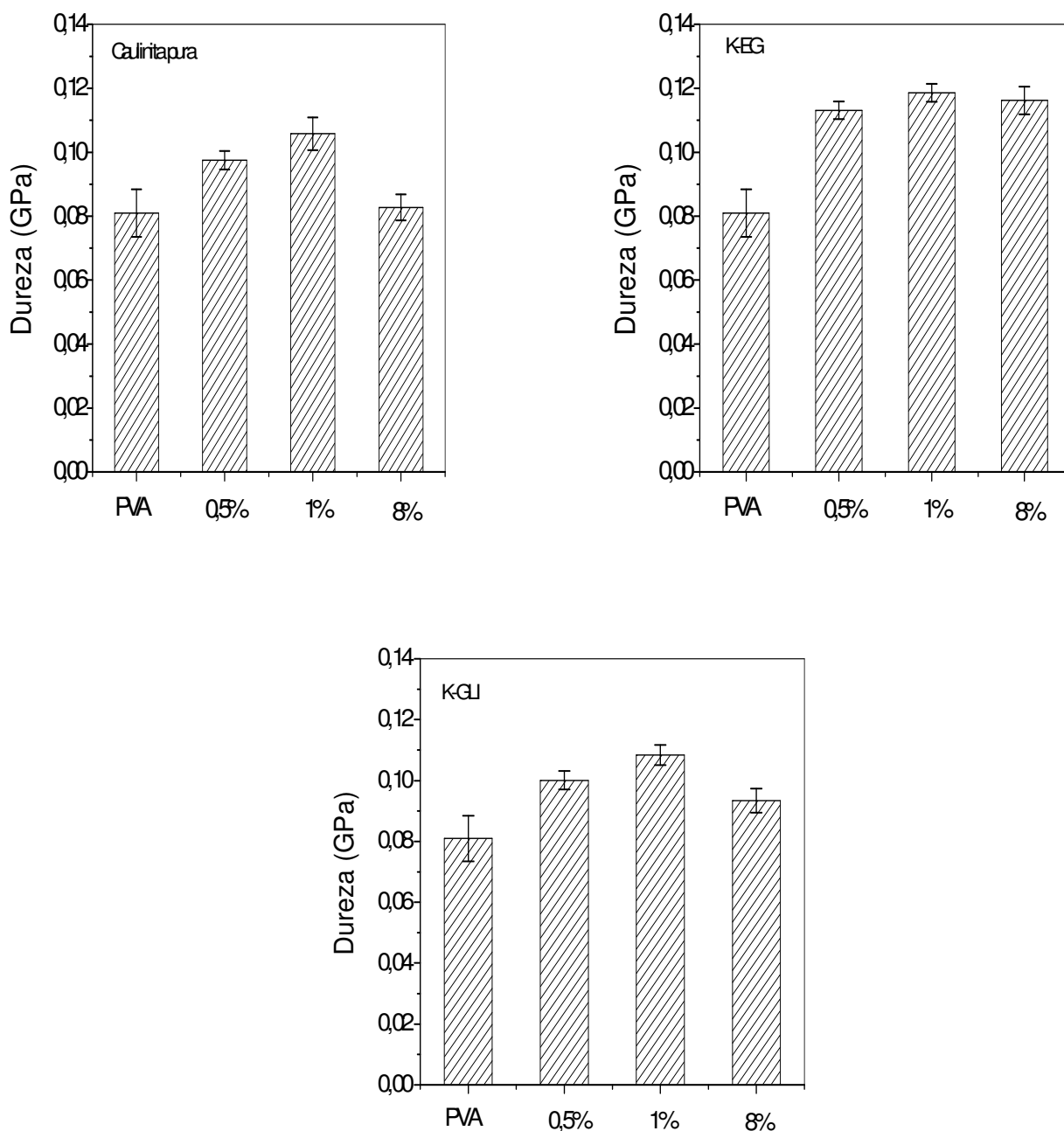


Figura 4.22: Medidas de dureza dos materiais obtida por técnica de nanoindentação.

Baixas concentrações de carga organo-mineral induzem a aumentos significativos de dureza em relação ao PVA puro, porém em altas concentrações o efeito não é tão pronunciado. Comparando-se as caulinitas funcionalizadas com a não funcionalizada, as amostras funcionalizadas demonstraram ser bem mais eficientes.

Estes efeitos devem ser interpretados, segundo a literatura, em virtude dos seguintes aspectos: compatibilidade entre as fases, reduzidas dimensões e boa dispersão. Quando um maior teor foi adicionado (8,0%), o aumento da dureza foi desprezível com adição de caulinita original e pronunciado com a caulinita funcionalizada, porém os efeitos foram menos intensos do que com a fase de 0,5% e 1,0%, possivelmente devido à segregação das fases [63]. Na Tabela 4.4 podemos observar as razões estabelecidas entre a dureza do compósito em relação a dureza do filme de PVA puro.

Tabela 4.4: Razão entre a dureza do compósito em relação à dureza do filme de PVA puro.

Porcentagem em massa	Caulinita original	K-EG	K-GLI
0,5%	1,19	1,39	1,23
1,0%	1,29	1,44	1,33
8,0%	1,01	1,43	1,15

O módulo de Young ou módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido [75-77]. Para as amostras analisadas a única que apresentou o comportamento esperado foi a do produto derivado da caulinita com Etilenoglicol, onde após a adição das diferentes cargas organo-minerais, foi possível observar um aumento nos módulos de elasticidade dos nanocompósitos em relação ao filme de PVA puro.

O comportamento apresentado por estas amostras seguem a mesma tendência do estudo realizado quando da análise da dureza destes materiais, fazendo com que possamos classificar as amostras derivadas da caulinita funcionalizada com Etilenoglicol como a mais apropriada, entre as estudadas, para ser utilizada como agente de reforço em filmes de PVA, pois apresenta um aumento em ambas as propriedades (Dureza e Módulo de elasticidade). O melhor resultado encontrado para os módulos de elasticidade foi o da amostra derivada da adição de 1,0% de caulinita original que apresentou um valor superior a 11,0 Gpa, cerca de 30% superior ao módulo de elasticidade do filme de PVA puro. Porém o resultado da amostra derivada da adição de 0,5% é diferente do esperado, pois com a adição desta quantidade de agente de reforço, deveria ocorrer um pequeno aumento em relação ao módulo de elasticidade do PVA puro. A amostra derivada da adição da caulinita

com Glicerol apresenta uma redução dos módulos de elasticidade em relação ao PVA puro, sendo um efeito que pode ser entendido por resultante de uma fraca interação entre a fase polimérica e o agente de reforço organo-mineral [63].

Os resultados obtidos estão em partes de acordo com a literatura, pois como citado anteriormente é comum o aumento da dureza do material com a adição, em baixas concentrações, de partículas de argilominerais. O aumento destas concentrações faz com que a propriedade de dureza do argilomineral seja potencializada em relação ao compósito, levando a um abaixamento das propriedades em relação àquelas amostras com uma concentração inferior, o que é observado para todos os ensaios de dureza realizados com as amostras.

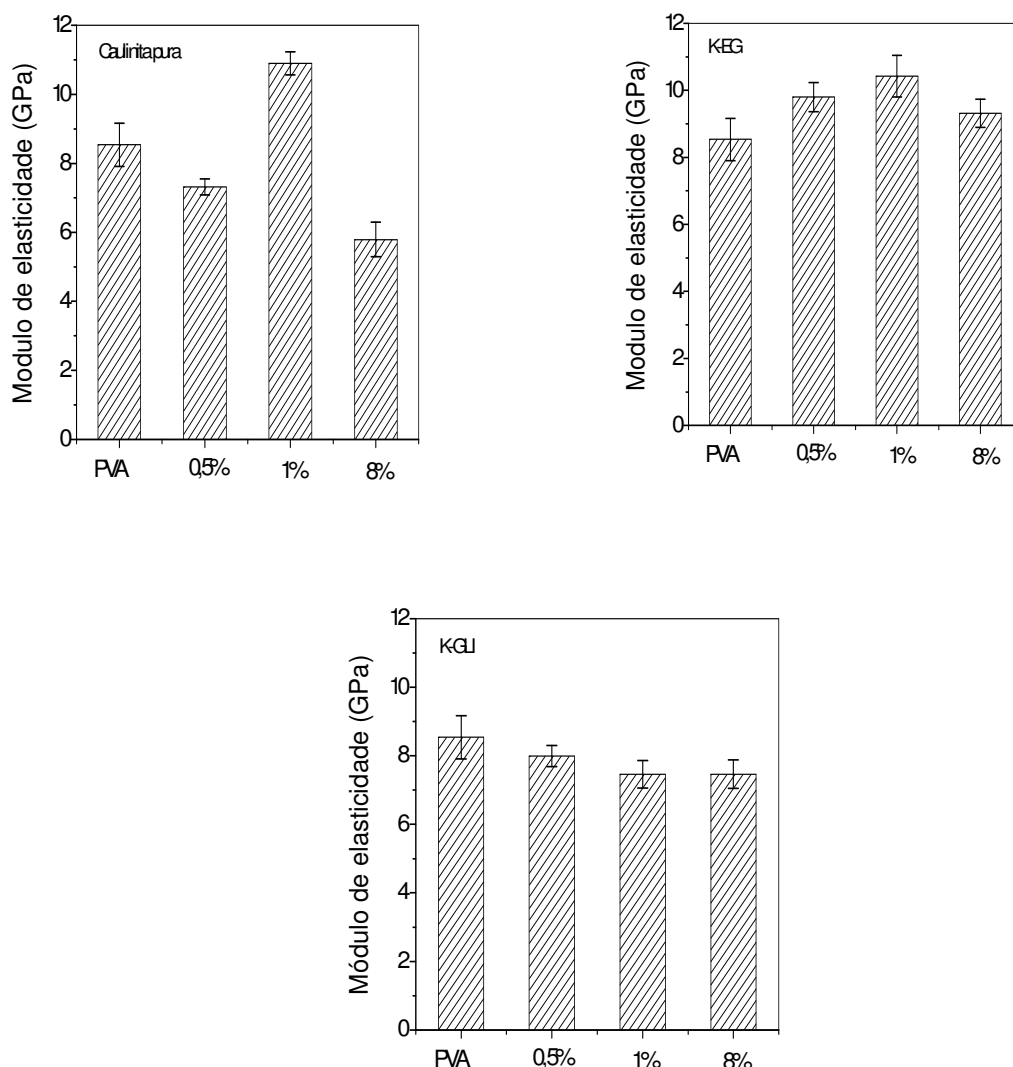


Figura 4.23: Medidas de módulo de elasticidade dos materiais obtidas por técnica de nanoindentação.

Tabela 4.5: Razão entre os módulos de elasticidade do compósito em relação ao módulo de elasticidade do filme de PVA puro.

Porcentagem em massa	Caulinita original	K-EG	K-GLI
0,5%	0,86	1,14	0,93
1,0%	1,27	1,22	0,87
8,0%	0,67	1,09	0,87

4.4.2 – Medida de análise dinâmico-mecânica (DMA).

Nos experimentos conduzidos isotermicamente e no modo dinâmico-mecânico, quando a frequência é variada, as cadeias poliméricas irão absorver energia em faixas de frequência características. A absorção de energia só ocorrerá quando a escala de tempo do experimento, ditada pela frequência, for igual ao tempo necessário para que o material sofra uma determinada relaxação, denominado tempo de relaxação [81,82]. Como a absorção de energia mecânica de polímeros ocorre em uma faixa de frequência n ($1/n = \text{tempo}$), isto significa que o material apresenta uma distribuição de tempos de relaxação, podendo estar associado, por exemplo, a um segmento de cadeia em diferentes microambientes. As relaxações normalmente estão associadas a mudanças conformacionais de grupos ou segmentos da cadeia polimérica, resultantes de rotações em torno das ligações químicas. O tempo de relaxação é uma medida da mobilidade das cadeias e depende da estrutura molecular e da temperatura. A temperatura influencia a mobilidade da cadeia polimérica e, conseqüentemente, o tempo relacionado à sua relaxação [82].

O efeito da variação da frequência e da temperatura sobre o comportamento dinâmico-mecânico de materiais poliméricos pode ser resumido da seguinte forma: 1) a baixas temperaturas ou altas frequências o polímero comporta-se como um material vítreo e, portanto, rígido, devido aos altos tempos de relaxação comparativamente à escala de tempo do experimento. Sob estas condições o módulo de armazenamento é alto e o de perda é baixo; 2) a altas temperaturas ou baixas frequências, os movimentos internos respondem à tensão aplicada. Dessa forma, tanto o módulo de armazenamento como o de perda são baixos, correspondendo ao comportamento viscoso; 3) quando a frequência do experimento é comparável à frequência dos movimentos internos do material na temperatura na qual é feita a medida, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura ou com a diminuição da frequência, e o módulo de perda exibe um máximo, correspondendo ao comportamento viscoelástico.

Das medidas possíveis da análise dinâmica mecânica um dos resultados de maior importância está relacionado ao módulo de armazenamento (E'). O módulo de

armazenamento pode ser entendido como uma espécie de energia elástica armazenada na amostra em relação a uma determinada força que este material é submetido [82]. Sendo assim as curvas do módulo de perda ou armazenamento fornecem importantes informações sobre as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos. Na Figura 4.24 temos o módulo de armazenamento das amostras analisadas.

Podemos observa que para o filme de PVA puro o módulo de armazenamento foi de aproximadamente 2550 MPa para o início da deformação da amostra. Quando da adição de 0,5% de caulinita original, observa-se que há uma diminuição na rigidez do material, pois a força suportada para a sua deformação foi de aproximadamente 1950 MPa, ao contrário do que se foi observado para os ensaios de dureza e módulo de elasticidade, onde quando da adição de 0,5% de caulinita original para formação do compósito, tivemos um aumento de suas propriedades de dureza e módulo de elasticidade.

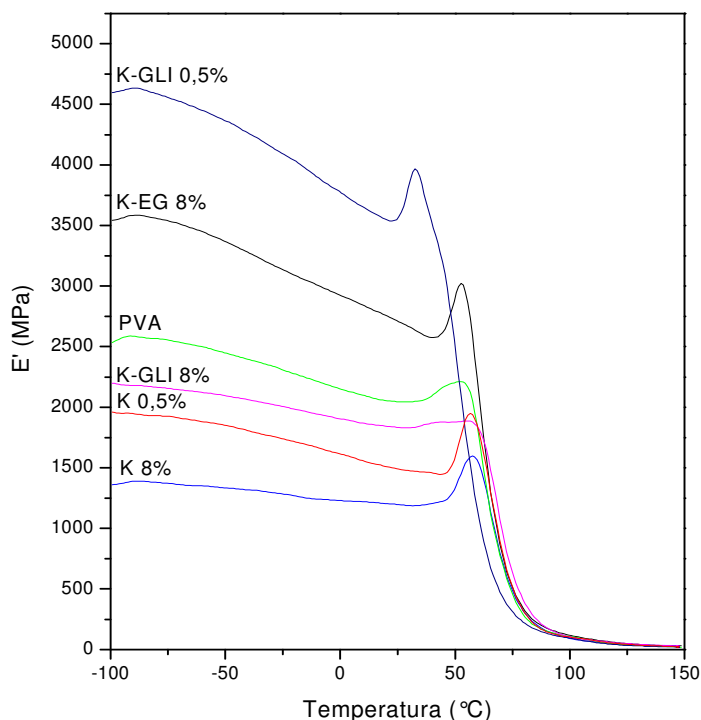


Figura 4.24: Medidas dos módulos de armazenamento do PVA e dos compósitos.

Porém, para os ensaios realizados com a caulinita funcionalizada com Glicerol os resultados encontrados foram satisfatórios, sendo possível observar um relevante aumento na propriedade de módulo de armazenamento dos materiais. Com a adição de 0,5% da amostra de K-GLI, a força necessária para o início da deformação do material foi superior a 4500 MPa, um aumento de quase 100% em relação ao filme de PVA puro (Tabela 4.6). A

amostra com adição de 8% de K-GLI teve seu módulo de armazenamento levemente inferior àquele apresentado pelo filme de PVA puro. Resultados estes que estão de acordo com a literatura [53,56,63], pois a partir de um determinado ponto a adição de argilominerais em estruturas poliméricas não torna tão pronunciado o aumento das propriedades mecânicas em virtude dos efeitos de segregação das fases, o que faz com que as propriedades mecânicas dos materiais sejam diminuídas em relação aos materiais que possuam uma baixa concentração do argilomineral.

Tabela 4.6: Resultados para análise de módulo de armazenamento do PVA puro e dos compósitos analisados.

Amostra	E' (MPa)	Razão compósito/PVA
PVA	2530	-
K-0,5%	1934	0,76
K-8,0%	1326	0,52
K-GLI-0,5%	4586	1,81
K-GLI-8,0%	2178	0,86
K-EG-8,0%	3519	1,39

Um filme com adição de 8% de caulinita funcionalizada com Etilenoglicol também foi preparado. O resultado encontrado foi extremamente interessante, pois mesmo com a adição de uma alta taxa de argilomineral houve um relevante aumento na propriedade de módulo de armazenamento do material em relação ao filme de PVA puro, superior a 3550 MPa. Quando comparado este resultado com aos obtidos pela técnica de nanoindentação, observamos que os filmes preparados com a caulinita funcionalizada com Etilenoglicol foram os que apresentaram os melhores resultados para dureza e módulo de elasticidade.

Outro resultado importante foi obtido através da análise de transição vítrea (T_g), um importante efeito térmico que pode ser utilizado para a caracterização de polímeros e outros materiais amorfos ou semicristalinos. A T_g é a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado borrachoso ou “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão desordenadas) é a responsável pela caracterização da Temperatura de Transição Vítrea (T_g). Abaixo da T_g , o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a

representatividade da Transição Vítrea. Algumas propriedades mudam com a T_g e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação [81,82].

A T_g também é um fenômeno cinético: quanto maior a razão de aquecimento aplicada, melhor será a representatividade da T_g na curva DSC, ou seja, o degrau característico (mudança de C_p) pode ser melhor visualizado. A T_g será maior quando todo e qualquer fator possa levar a um aumento das forças intermoleculares secundárias e à rigidez da cadeia. T_g trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afetará variáveis termodinâmicas secundárias [82].

A análise das medidas de transição vítrea foram realizadas considerando o ponto máximo de cada amostra no gráfico apresentado na Figura 4.25 e Tabela 4.6. Dentre as amostras analisadas todas apresentaram resultados muito semelhantes com temperaturas de transição vítrea entre 81 °C e 85 °C, porém as amostras que apresentaram os resultados mais distintos foram exatamente aquelas que tinham os resultados mais acentuados para análise do módulo de armazenamento (PVA/K-GLI 0,5% e PVA/K-EG 8,0%).

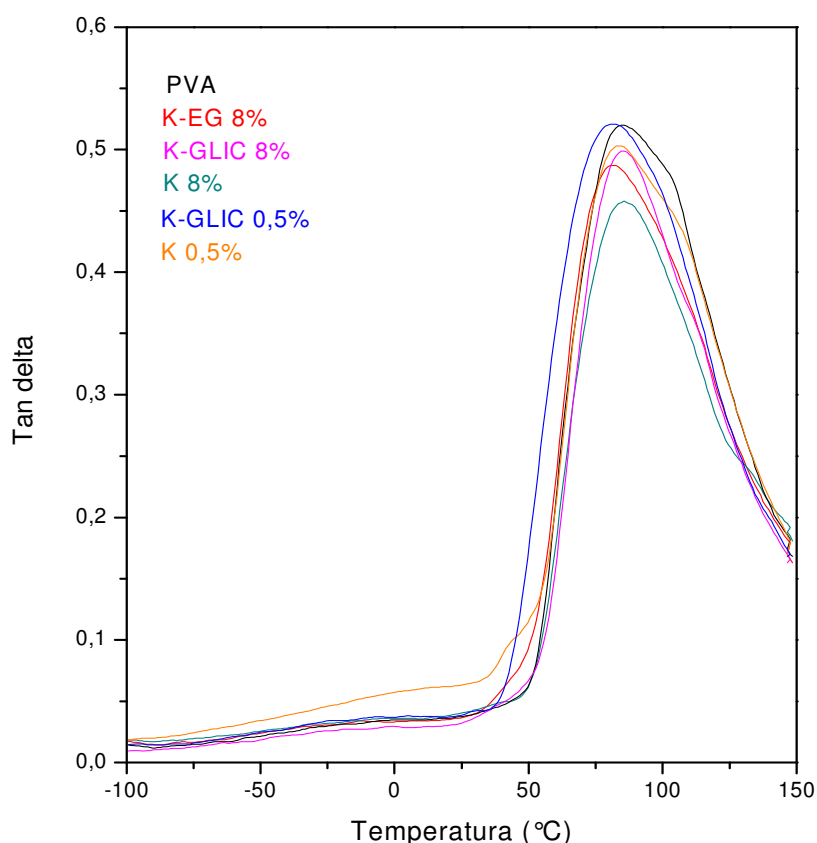


Figura 4.25: Medidas das transições vítreas do PVA e dos compósitos.

Através dos resultados da tabela 4.7, é possível analisar que os filmes derivados das amostras de K-GLI 0,5% e K-EG 8,0% apresentam temperaturas de transição vítrea inferiores a temperatura de transição vítrea do filme de PVA puro. Temperaturas de transição vítrea inferiores a do polímero puro pode indicar que houve uma diminuição da energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Desta maneira é possível relacionar estes resultados com os resultados de módulo de armazenamento e elasticidade, pois estas amostras apresentaram os melhores resultados para o módulo de armazenamento. Podemos deduzir que a presença das amostras de K-GLI 0,5% e K-EG 8,0% na preparação nos filmes de PVA lhes fornecem uma melhor conformação estrutural, no que diz respeito a movimentação e relaxamento das cadeias poliméricas.

Tabela 4.7: Resultados para análise de transição vítrea do PVA puro e dos compósitos analisados.

Amostra	Tg (°C)
PVA	85,01
K-0,5%	85,01
K-8,0%	85,86
K-GLI-0,5%	81,41
K-GLI-8,0%	85,86
K-EG-8,0%	82,47

A última análise a ser retirada dos dados de DMA esta relacionada com o módulo de perda (E''), usando a teoria de contribuição de grupos onde a energia mecânica dissipada por um determinado polímero durante um ciclo em um experimento dinâmico-mecânico é dependente dos grupos presentes na cadeia polimérica, e que estes grupos absorvem determinadas quantidades de energia [81,82].

A Figura 4.26 apresenta o módulo de perda das amostras analisadas e do filme de PVA puro. Os resultados obtidos (Tabela 4.8) vêm somar aos resultados já apresentados para módulo de elasticidade e módulo de armazenamento, pois as amostras analisadas apresentam o mesmo comportamento quando relacionadas aos demais resultados das propriedades mecânica descritas anteriormente.

Assim como nas demais análises, a amostra contendo uma menor porcentagem em massa derivada da caulinita funcionalizada com Glicerol apresentou o melhor resultado para o módulo de perda em relação a amostra preparada com concentração maior ou em relação

as amostras preparadas com adição de caulinita pura. A amostra derivada da adição de 8,0% de caulinita funcionalizada com Etilenoglicol, mesmo em uma alta taxa de concentração, apresentou um resultado bastante interessante, pois foi observado um aumento em seu módulo de perda de aproximadamente 75%.

Os resultados obtidos através da análise do módulo de perda de cada material, somado aos demais resultados obtidos pela técnica de nanoidentação e análise dinâmico mecânica demonstram que as amostras de caulinita funcionalizada com Etilenoglicol apresentam os melhores resultados como agente de reforço em filmes de PVA, muito provavelmente por este derivado apresentar uma melhor dispersão na rede polimérica e também por possuir uma melhor interação na formação de ligações cruzadas com o polímero. Na tabela 4.9 são apresentadas as razões PVA/composto para todas as análises mecânicas realizadas.

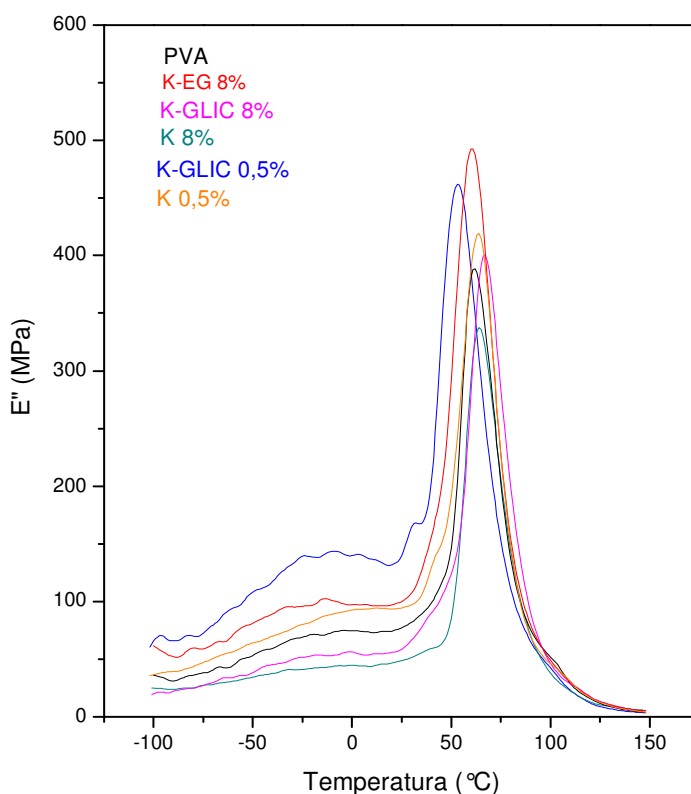


Figura 4.26: Medidas do módulo de perda das amostras analisadas.

Desta maneira podemos concluir que as amostras funcionalizadas apresentam melhores resultados na produção de compósitos com filmes de PVA do que as amostras preparadas a partir da caulinita pura, fato este que foi explicado devido a uma melhor interação entre as interfaces orgânica e inorgânica, maximizadas devido ao processo de funcionalização da caulinita, que criou uma identidade química entre tais fases, aumentando

a interação química entre o polímero e o derivado da caulinita. As amostras produzidas a partir de uma menor concentração apresentaram melhores resultados do que os compósitos produzidos a partir de um alto teor de caulinita original ou de seus derivados funcionalizados. Este fato foi explicado devido a uma melhor dispersão das fases que possuíam uma menor porcentagem em relação aos compósitos com uma maior porcentagem em massa.

Tabela 4.8: Resultados para análise de módulo de perda do PVA puro e dos compósitos analisados.

Amostra	E'' (MPa)	Razão compósito/PVA
PVA	34,72	-
K-0,5%	35,14	1,01
K-8,0%	24,55	0,70
K-GLI-0,5%	63,51	1,83
K-GLI-8,0%	18,20	0,52
K-EG-8,0%	60,55	1,74

Tabela 4.9: Resultados gerais para as razões compósito/PVA das análises de módulo de elasticidade, módulo de armazenamento e módulo de perda.

Amostra	Dureza	Módulo de elasticidade	Módulo de armazenamento	Módulo de perda
K-0,5%	1,19	0,86	0,76	1,01
K-1,0%	1,29	1,27	-	-
K-8,0%	1,01	0,67	0,52	0,70
K-GLI-0,5%	1,23	0,93	1,81	1,83
K-GLI-1,0%	1,33	0,87	-	-
K-GLI-8,0%	1,15	0,87	0,86	0,52
K-EG-0,5%	1,39	1,14	-	-
K-EG-1,0%	1,44	1,22	-	-
K-EG-8,0%	1,43	1,09	1,39	1,74

5. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.

Intercalou-se o dimetilsulfóxido na caulinita (K-DMSO) e a matriz intercalada foi utilizada para a preparação de três compostos funcionalizados a saber: caulinita/etilenoglicol (K-EG), caulinita/glicerol (K-GLI) e caulinita/1,2 – propanodiol (K-12PROP). Estes compostos após caracterizações são classificados como materiais funcionalizados, pois os grupamentos álcool dos dióis estão diretamente ligados aos grupamentos hidroxilas da superfície da caulinita. Este fato foi comprovado por diferentes técnicas, em especial XRPD e NMR, onde foi possível determinar o aumento da distância basal dos compostos e propor modelos de como as moléculas dos dióis estariam acomodadas entre lamelas da caulinita. Dois destes compostos funcionalizados, K-EG e K-GLI, ainda foram submetidos à reação com hexilamina a fim de propiciar um aumento em sua distância basal, sendo que somente no caso da reação com K-GLI foi obtido o produto esperado. Estes materiais acabaram por não serem utilizados na síntese dos compósitos devido a dificuldade de dispersão e compatibilidade com um solvente que também viesse a dissolver o polímero.

A utilização de uma molécula precursora de intercalação (DMSO) foi necessária para aumentar a distância basal da caulinita e possibilitar a entrada das demais moléculas orgânicas que pudessem interagir diretamente com tais lamelas. Os derivados funcionalizados possuem uma característica importante que os diferenciam dos compostos simplesmente intercalados entre as lamelas de um argilomineral, pois enquanto estes apenas interagem com as matrizes lamelares através de interações de van der Waals, os derivados funcionalizados estão diretamente ligados quimicamente às lamelas da caulinita. Esta funcionalização das matrizes lamelares é muito importante, pois na preparação de compósitos poliméricos, vem a maximizar algumas de suas propriedades mecânicas. Fato que em alguns casos também foi observado com os compósitos derivados da caulinita sem tratamento químico, porém os efeitos são mais mais pronunciados quando da obtenção dos compósitos preparados com os materiais funcionalizados.

Entre os produtos obtidos das reações de funcionalização dois foram utilizados como agente de reforço na preparação de filmes de PVA, o K-EG e o K-GLI, que juntamente com filmes reforçados com a caulinita pura foram submetidos a ensaios mecânicos. Nesses filmes foi possível analisar a dureza, o módulo de elasticidade, o módulo de armazenamento, o módulo de perda e a temperatura de transição vítrea das amostras. A metodologia empregada permitiu obter derivados funcionalizados e utilizá-los como agente de reforço em PVA.

As composições contendo 1,0% de carga organo-mineral apresentaram melhores resultados do que os materiais preparados contendo 8,0%, devido principalmente ao efeito

da diminuição das dimensões das partículas, onde ocorre uma maior interação com o polímero e maior dispersão. Foi observado através dos experimentos que os materiais preparados seguem comportamento semelhante ao apresentado na literatura, pois ocorre um determinado aumento das propriedades mecânicas dos compósitos até um ponto onde as propriedades passam a ser diminuídas em relação à amostra do polímero puro. Dentre os materiais analisados os filmes reforçados com a caulinita funcionalizada com etilenoglicol foram os que apresentaram os melhores resultados quando comparado às demais amostras, pois aumentou as propriedades de dureza e módulo de elasticidade. Desta maneira podemos interpretar que as partículas do derivado funcionalizado com Etilenoglicol apresentaram melhor dispersão na preparação do compósito em relação à amostra funcionalizada com glicerol. Porém, o fato que deve explicar da melhor maneira o comportamento mais acentuado dos compósitos onde foram adicionados a caulinita funcionalizada com Etilenoglicol é a compatibilidade entre as fases. Desta maneira é possível analisar que a funcionalização da matriz lamelar da caulinita com Etilenoglicol possibilita uma identidade química junto ao meio polimérico facilitando sua dispersão no filme e com isto contribuindo mais fortemente para o aumento das propriedades mecânicas.

Nos ensaios de DMA e nanoindentação, pode-se observar comportamento semelhante, pois após a adição das amostras de caulinita funcionalizada nos filmes de PVA, as propriedades de módulo de armazenamento e módulo de perda também foram aumentadas quando comparada ao filme de PVA puro. Fato este também observado através da técnica de nanoindentação, onde dureza e módulo de elasticidade foram medidos. Tanto na medida do módulo de elasticidade por nanoindentação como na medida do módulo armazenamento por DMA, foram observados resultados que indicam um comportamento semelhante para as amostras. As diferenças numéricas entre os resultados obtidos nas análises de nanoindentação e DMA podem ser explicadas devido à frequência estabelecida para cada equipamento. Desta maneira, não foi possível obter resultados numéricos iguais para cada medida, porém foi possível observar que o comportamento das amostras é semelhante para ambas as análises, o que vem fornecer dados confiáveis para interpretação do comportamento das amostras que se apresentaram da mesma maneira para análises em diferentes técnicas mecânicas.

6. PRÓXIMOS TRABALHOS E PERSPECTIVAS FUTURAS.

Como etapas futuras sugerem-se estudos de novas concentrações de carga organo-mineral a serem adicionadas ao PVA, com o intuito de melhor compreender o comportamento das propriedades mecânicas dos compósitos. A preparação de novos compósitos derivados de outras matrizes poliméricas, assim como sua caracterização também poderá ser realizada na elaboração de um novo projeto. Outra alternativa estaria ligada a utilização de novos materiais lamelares naturais (argilominerais) ou sintéticos, como os hidroxissais lamelares ou os hidróxidos duplos lamelares. A utilização da caulinita também poderá ser importante através do estudo de outras reações de funcionalização superficial no sentido de atribuir características químicas desejadas à sua superfície e consequentemente maximizar a interação com o polímero da matriz do compósito.

Novas medidas mecânicas podem ser realizadas e desta maneira levar a uma melhor compreensão dos resultados ao se comparar com os resultados já obtidos através das análises por nanoidentação e análise dinâmico-mecânica. Os filmes serão eventualmente avaliados por ensaios de tração, em máquina universal de ensaios, recém instalada no Departamento de Química da UFPR.

7. REFERÊNCIAS

1. SCHLÖGL, R.; MÜLLER, M.; WARMUTH, W.; SCHÖLLHORN, R. **Progress in Intercalation Research**. Kluwer Academic Publisher, 1994. p.1-81.
2. WHITTINGHAM, M. S.; WHITTINGHAM, S.; JACOBSON, A. **Intercalation Chemistry**. Academic Press, 1982. p.1-18.
3. CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Química Nova**, 1998. p.300-310.
4. JAUBERTIE, C.; HOLGADO, M. J.; SAN ROMÁN, M. S.; RIVES, V. **Chem. Mater.** 2006. p.3114-3121.
5. PERGER, S.B.C.; CORNA, A.; FORNES, V. **Química Nova**, 1999. p.693-700.
6. WYPYCH, F. **Dissertação de mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro**, 1988.
7. BARLETT, N. ; McQUILLAN, B. W. ; WHITTIGHAM, S.; JACOBSON, A. **Intercalation Chemistry**, Academic Press, 1982. p.19-53.
8. SCHÖLLHORN, R.; MÜLLER-WARMUTH, W. **Kluwer Academic Publishers**, Dordrecht, 1994. p.1-26.
9. SARMA, M.; BEAL, A. R.; NULSEN, S.; FRIEND, R. H. **Phys. Chem.**, 1982, p. 4367-4385.
10. DIVIGALPITIYA, W. M. R. ; FRINDT, R. F. ; MORRISON, S. R. **Science**, 1980, p. 349, 1975.
11. SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas** – Vol.1. 1ª ed. Revisada e ampliada. Editora Edgard Blucher. São Paulo, 1989. p.498-510.
12. GOMES. C. F., **Argilas o que são e para que servem**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. 1988. p.457-460.
13. MURRAY, H. H. **Appl. Clay Sci.** 2000, p.207-221.
14. GARDOLINSKI J. E. C. F.; WYPYCH F. **Química Nova**, 2001. p.761-767.
15. GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill Book Co. New York, 1953. p.384-360.
16. FROST, R. L. **Clays Clay Miner.** 1998, p.280-289.
17. SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas** – Vol.1. 2ª ed. Revisada e ampliada. Editora Edgard Blucher.. São Paulo, 1992. p.233-240.
18. FROST, R. L.; LACK, D. A.; PAROZ, G.N; TRAN. T. H. T. **Clays Clay Miner.** 1999. p297-305.
19. NEWMAN, S.P.; JONES, W. **Journal of Solid State Chemistry**. 1999. p.26-40.
20. WYPYCH, F., ARIZAGA, G.G.C., GARDOLINSKI, J.E.F.C. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2005. p130-138.
21. GUIMARÃES, J.L.; MARANGONI, R.; RAMOS, L.P.; WYPYCH, F. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2000. p.445-451.

22. Data collection of The Joint Committee on Powder Diffraction Standard. PCPDFWIN version 2.2. 2001. Copyright.
23. CHOUILLET, C.; KRAFFT, J.M.; LOUIS, C.; LAURON-PERNOT, H. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 60. 2004. p.505-511.
24. TAMURA, H.; CHIBA, J.; ITO, M.; TAKEDA, T.; KIKKAWA, S. **Solid State Ionics**. 2004. p.607-609.
25. RAKI, L.; BEAUDOIN, J. J.; MITCHELL, L. **Cement and Concrete Research**. 2004. p.1717-1724.
26. OLEJNIK, S.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. **Clay Min.** 1970. p.421-434.
27. OLEJNIK, S.; AYLMORE, L.A.G.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. **J. Phys. Chem.** 1968. p.241-249.
28. FROST, R. L.; KRISTOF, J.; PAROZ, G. N.; KLOPROGGE, J. T. **Phys. Chem. Minerals**. 1999. p.257-263.
29. WYPYCY, F. SATYANARAYAMA, K. G., **Clay Surfaces – Fundamentals and applications**. Elsevier, 2004. p. 29-35.
30. JANEK, M.; EMMERIRICH, K.; HEISLER, S.; NÜESCH, R. **Chem. Mater**. 2007. p.684-693.
31. GARDOLINSKI, J. E.; RAMOS, L. P.; PINTO DE SOUZA, G.; WYPYCH, F. **J. Colloid Interface Sci**. 2001. p.284-290.
32. GARDOLINSKI, J. E.; WYPYCH, F.; PERALTA-ZAMORA, P. **J. Colloid Interface Sci**. 1999. p.137-141.
33. TUNNEY, J. J.; DETELLIER, C. **Chem. Mater**. 1996. p.927-935.
34. SUGAWARA, Y.; KITANO, S.; SATOKAWA, S.; KURODA, K.; KATO, C. **Bull. Chem. Soc. Jpn**. 1986. p.59-61
35. SETO, H.; CRUZ, M. I.; FRIPIAT, J. **Amer. Mineralogist**. 1978. p.572-583.
36. OLEJNIK, S.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. **Clay Miner**. 1970. p.421-425.
37. TSUNEMATSU, K.; TATEYAMA, H. **J. Am. Ceram. Soc.** 1999, p.1589-1595.
38. GARDOLINSKI, J. E.; RAMOS, L. P.; PINTO DE SOUZA, G.; WYPYCH, F. **J. Colloid Interface Sci**. 2000. p.284-288.
39. SUGAHARA, Y.; SATOKAWA, S.; YOSHIOKA, K.; KURODA, K.; KATO, C. **Clays and Clay Miner**. 1990. p.137-142.
40. KOMORI, Y.; SUGAHARA, Y.; KURODA, K. **Appl. Clay Sci**. 1999. p.241-248.
41. SUGAHARA, Y.; KITANO, S.; SATOKAWA, S.; KURODA, K.; KATO, C. **Bull. Chem. Soc. Jpn**. 1986. p.2607-2615.
42. TUNNEY, J. J.; DETELLIER, C. **Can. J. Chem**. 1997. p.1766-1770.
43. SATO, M. **Clays Clay Miner**. 1999. p.793-800.

44. TUNNEY, J. J.; DETELLIER, C. **Chemistry of Materials**. 2002. p.747-748.
45. TUNNEY, J. J.; DETELLIER, C. **Clays and Clay Miner**. 2002. p.552-560.
46. ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; De JOHNSON, C.R.; LABEL, N.; STEVENS, C.L. **Química Orgânica**, Editora Guanabara 2ª Ed.1978.
47. CHAVES. A nanociência e a nanotecnologia. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagem/nanotecnologia/nano13.htm>, 2007.
48. GLEITER, H. **Nanost. Mat**. 1995. p.3-5..
49. KOMORI, Y.; SUGAHARA, Y.; KURODA, K. **Chem. Mater**. 1999, p.3-8.
50. KOMORI, Y.; SUGAHARA, Y.; KURODA, K; **J. Mater. Chem**. 1999, p.3081-3085.
51. LU, K. **Mater. Sci. Eng**. 1996. p.161-165.
52. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES T. R. **Polímeros ciência e tecnologia**. 2006. p.136-140.
53. CHEN, W.; TAO, X.; XUE, P.; CHENG, X. **Applied Surface Science**. 2005. p.1404-1409.
54. TRINDADE, T.; ESTEVES, A. C. C.; BARRONS-TIMONS, A. **Quim. Nova**. 2004. p.798-806.
55. ZAHANG, G.; DING, P.; ZHANG, M.; QU, B. **Polymer degradation and stability**. 2007. p.1715-1720.
56. JIA, X.; LI, Y.; ZHANG, B.; CHENG, Q.; ZHANG, S. **Mater. Res. Bull**. 2007. Publicado na web em 20/06/2007.
57. LEE, H.; MALL, S.; HE, P.; SHI, D.; NARASI, M.; HADEVARA, S.; HEUNG, Y. Y.; SHANOV, V.; SCHULZ, M. J. **Composites part B**. 2007. p.58-62.
58. ZHU, L.; WOLL, R. P. **Polymer**. 2006. p.8106-8115.
59. PODSIADLO, P.; KAUSHIK, A. K.; ARRUDA, E.; M.,WASS, A. M.; SHIM, B. S.; XU, J.; NANDIVADA, H.; PUMPLIN, B. J.; LAHANN, J.; RAMAMOORTHY, A.; KOTOV, N. A., **Science**, 2007. p.80-83.
60. SEBASTIÃO, V.; CANEVAROLO, Jr. **Ciência dos Polímeros**. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Ed. Artliber, 2002. p.79-92.
61. CALLISTER Jr., W. D.; **Materials Science and Engineering**: an introduction. New York: John Wiley and Sons, 2000.
62. MEYERS, M. A., Chawla, K. K.; **Mechanical Behavior of Materials**. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
63. COELHO, A. C. V., SANTOS, S. P., Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas: uma revisão, **Quim, Nova**. Publicado na web em 24/07/07.
64. GARDOLINSKI, J. E. F. C.; LAGALY, G. **Clay Minerals**. 2005. p.549-558.
65. SHAW, M. C. **The fundamentals basics of the hardness test**. USA: ASM, 1973. p.1-15.

66. LEPIENSKI C. M.; FOERSTER, C. E. Nanomechanical Properties by Nanoindentation. In: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. **American Sci. Publishers**, USA, 2003.
67. PETHICA, J. B.; HUTCHINGS, R.; OLIVER, W. C. Hardness measurement at penetration depths as small as 20-nm. *Phil. Mag.* 1983.
68. DOENER, M. F.; NIX, W. D. **J. Mater. Res.** 1986 p. 601-610.
69. CULLITY, B. D., **Elements of X-ray diffraction**. 3^a ed. Addison-Wesley Ed. Reading, 1967. p.514-518.
70. CHARLESLEY, E.L.; WARRINGTON, S. B. **Thermal analysis**. Techniques and applications. Royal Soc. Of Chemistry Ed. Cambridge, 1992. p.296-304.
71. BROWN, M. E., **Introduction to thermal analysis**. Chapman and Hall. Londres, 1980. p.211-232.
72. NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds**. 4^aed. John Wiley & Sons. Nova York, 1996. p.484-496.
73. WILSON, M. J. (ed.) **Clay Mineralogy**, Spectroscopic and chemical determinatives methods. Chapman & Hall. Londres, 1994. p.367-385.
74. HOUSTY, J.; HOSPITAL, M. **Acta Crystallographica**. 1967. p.288-295
75. LEPIENSKI C. M.; FOERSTER, C. E. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**. **American Sci. Publisher**. USA, 2003.
76. OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. **Journal of Materials Research**. 1992. p.1564-1583.
77. BHUSHAN, B., Nanomechanical Properties of Solid Surfaces and Thin Films, **Handbook of Micro/Nanotribology**. CRC Press LLC, 1999.
78. FELISBERTI, M. I.; CASSU, S. N. **Quim. Nova**. 2005. p.284-393.
79. MURAYANA, T. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**; MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G.; KROSCHWITS, J. I., eds.; 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1988. p. 299-312.
80. BAYLEY S. W. Structures of layer silicates, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. (G. W. Brindley and G. Brown). **Mineralogical Society**. 1984.
81. BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. Elsevier, chapter 7. 2007.
82. FROST, R.L.; KRISTOF, J.; TRAN, T. H. **Clay Min.** 1997. p.587-596.
83. BHUSHAN, B., Nanomechanical Properties of Solid Surfaces and Thin Films, **Handbook of Micro/Nanotribology**, CRC Press LLC, 1999.

ANEXOS

1. Trabalhos completos publicados em artigos científicos

- WYPYCH, F. ; ADAD, L. B. ; MATTOSO, Ney ; **MARANGON, Antonio Augusto dos Santos** ; SCHREINER, Wido H. . Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures.. Journal of Colloid and Interface Science, San Diego, v. 281, n. 1, p. 107-112, **2005**.

- NAKAGAKI, Shirley ; MACHADO, Guilherme Sippel ; **MARANGON, Antonio Augusto dos Santos** ; MATTOSO, Ney ; WYPYCH, F.. Immobilization of iron porphyrins in tubular Kaolinite obtained by an intercalation/delamination procedure. Journal of Catalysis, Estados Unidos, v. 246, n. 1, p. 110-117, **2006**.

2. Trabalhos relacionados à dissertação apresentados em congresso.

- Estudo de propriedades elásticas de matrizes poliméricas reforçada com materiais lamelares. Mikowski, A.; Bertelli, F.; Pariona, M. M.; **Marangon, A. A. S.**; Wypych, F.; Lepienski, C. M. XV Encontro de Química da Região Sul.

- Compósitos derivados de PVA reforçados com caulinita funcionalizada. **Marangon, A. A. S.**; Gardolinski, J. E. F. C.; Mikowski, A; Lepienski, C. M.; Wypych, F. XV Encontro de Química da Região Sul.

3. Trabalho em elaboração para publicação em artigo científico

- **Marangon, A. A. S.**; Wypych, F.; Gardolinski, J. E. F. C.. Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada.